ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BENNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BONHOEFFER-Berlin, BORN-Göttingen, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CENTNERSZWER-Riga, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, EBERT-Würzburg, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Breslau, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FOERSTER-Dresden, FRANCK-Göttingen, FREUNDLICH-Berlin, FÜRTH-Prag, GERLACH-München, H. GOLDSCHMIDT-Göttingen, V. M. GOLDSCHMIDT-Göttingen, GRIMM-Ludwigshafen, HABER-Berlin, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Frankfurt a. M., HANTZSCH-Dresden, HENRI-Zürich, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HUND-Leipzig, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Kiel, KRÜGER-Greifswald, LADENBURG-Berlin, LANDÉ-Tübingen, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Berlin, LUTHER-Dresden, MARK-Ludwigshafen, MECKE-Bonn, MEITNER-Berlin, MEYER-Ludwigshafen, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, PANETH-Königsberg, POLANYI-Berlin, RIESENFELD-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SMEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Hamburg, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Danzig, WEGSCHEIDER-Wien, WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen und anderen Fachgenossen

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

1[illegible]. BAND, [illegible] HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1936 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben [illegible] 1936

Printed in Germany

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

B. Bruns und *A. Frumkin*, Über den Zusammenhang zwischen der Gasbeladung und der Adsorption von Elektrolyten durch aktivierte Kohle. III. Platinierte Kohle als Wasserstoffelektrode. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 2. 30.)

P. Rehbinder und *A. Taubmann*, Grenzflächenaktivität und Orientierung der Moleküle in Abhängigkeit von der Temperatur und der Natur der Trennungsfläche. VI. Grenzflächeneigenschaften aromatischer Amine und ihrer Salze. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 2. 30.)

H. Dohse, Über die Grösse der in Kupferamminlösung gelösten Cellulosemolekel. (Eingegangen am 20. 2. 30.)

Mark Rabinowitsch, Zur Frage über die Natur der elektrolytischen Dissoziation. (Eingegangen am 18. 12. 29.)

M. M. Popoff, Die Bildungswärme von Mischkristallen der Reihe $KCl - KBr$. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 10. 2. 30.)

M. Straumanis, Zur Theorie der Metallauflösung. (Zugleich Antwort an die Herren THIEL und ECKELL.) (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 20. 2. 30.)

Die Umwandlung von Bromäthylamin in Dimethyleniminbromhydrat und ihre Gegenreaktion an Kohle.

Von

H. Freundlich und F. Juliusburger.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 1. 30.)

Die Umwandlung von Bromäthylamin in Dimethyleniminbromhydrat in alkalischer Lösung wird in einer Grenzschicht Kohle-Wasser, verglichen mit dem Verhalten in homogener Lösung, gehemmt, während die Gegenreaktion in bromwasserstoffsaurer Lösung beschleunigt wird. Es steht dies im Einklang mit dem Satz, dass die Bildung stärker adsorbierbarer Stoffe in Grenzflächen bevorzugt ist.

Einleitung.

J. J. Thomson war der erste, der darauf hingewiesen hat, in welcher Weise ein chemisches Gleichgewicht unter dem Einfluss von Kapillarkräften verschoben werden muss. Er schreibt in seinen „Applications of dynamics to physics and chemistry"[1]: „. . . If the surface tension increases as the chemical action goes on, the capillarity will tend to stop the action, while if the surface tension diminishes as the action goes on the capillarity will tend to increase the action . . .". Thomson glaubte, dies theoretische Ergebnis durch die Liebreichschen Versuche[2] über den sogenannten „toten Raum" an Oberflächen bestätigen zu können. Es hat sich aber später herausgestellt, dass diese Versuche wohl sicher anders zu deuten sind[3].

Man kann den Satz von Thomson allgemeiner fassen, wenn man sich erinnert, dass nach Gibbs Änderungen einer Grenzflächenspannung durch gelöste Stoffe stets mit einer Adsorption dieser Stoffe an der Grenzfläche verknüpft sind, und zwar in dem Sinne, dass Stoffe, die die Grenzflächenspannung erhöhen, negativ, solche, die die Grenzflächenspannung erniedrigen, positiv adsorbiert werden.

---

[1]) J. J. Thomson, Applications of dynamics to phys. and chemistry, S. 236. London 1888. [2]) O. Liebreich, Z. physikal. Ch. **5**, 529. 1890. [3]) E. Budde, Z. physikal. Ch. **7**, 586. 1891. Wied. Ann. **46**, 173. 1892.

Es ergibt sich der allgemeinere Satz: Chemische Gleichgewichte werden an Grenzflächen in dem Sinne verschoben, dass stark adsorbierbare Stoffe bevorzugt gebildet werden.

Man kennt eine Reihe von Arbeiten, bei denen man es zweifellos mit einer Verschiebung eines chemischen Gleichgewichtes an Grenzflächen zu tun hat. Es sei nur an die Untersuchungen über spaltende Adsorption an Kohle durch Bartell und Miller[1]), Frumkin[2]) und Kolthoff[3]) erinnert und an die Versuche von Deutsch[4]) über den Farbumschlag von Indicatoren beim Emulgieren von organischen Flüssigkeiten in wässerigen Lösungen. Freilich scheint uns noch in keinem dieser Fälle ganz eindeutig nachgewiesen zu sein — durch Messungen der Kapillaraktivität bzw. der Adsorbierbarkeit der Ausgangs- und Endprodukte —, dass sich wirklich das Gleichgewicht im Sinne der Bildung kapillaraktiver bzw. stärker adsorbierbarer Stoffe verschoben hat.

Der genannte Satz lässt erwarten, dass kapillaraktive Stoffe — unter denen im folgenden immer stärker adsorbierbare mitverstanden werden sollen — an Oberflächen beständiger sind, dass sie also auch sich langsamer zersetzen und sich rascher bilden. Wenigstens dürfte dieser Schluss erlaubt sein, insofern als man die Gleichgewichtskonstante als Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten zweier gegenläufiger Reaktionen ansehen darf und diese beiden Reaktionen in nicht allzu grossem Abstand vom Gleichgewicht verfolgt werden. In der vorliegenden Arbeit soll über einen Fall berichtet werden, der diese Erwartungen sehr weitgehend bestätigt hat.

Es handelt sich um die Reaktionen halogen-substituierter, aliphatischer Amine, die zuerst von Gabriel und Mitarbeitern[5]) dargestellt und charakterisiert und von Freundlich und Mitarbeitern[6]) auf ihr reaktionskinetisches Verhalten in homogener Lösung untersucht worden sind. Diese halogen-substituierten Aminbasen sind be-

---

[1]) Bartell und Miller, J. Am. chem. Soc. **44**, 1866. 1922. **45**, 1106. 1923. E. I. Miller, J. Am. chem. Soc. **46**, 1150. 1924. **47**, 1270. 1925.

[2]) Frumkin und Obrutschewa, Z. anorg. Ch. **158**, 84. 1926. Frumkin und Donde, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1816. 1927.

[3]) Kolthoff, Rec. Trav. chim. **46**, 549. 1927.

[4]) D. Deutsch, Z. physikal. Ch. **136**, 353. 1928.

[5]) Gabriel, Ber. **21**, 566, 1049, 2664. 1888. Gabriel und Weiner, Ber. **21**, 2069. 1888. Gabriel, Ber. **24**, 3231. 1891. **25**, 415. 1892.

[6]) Freundlich und Krestovnikoff, Z. physikal. Ch. **76**, 79. 1911. Freundlich und M. B. Richards, Z. physikal. Ch. **79**, 681. 1912. Freundlich und W. Neumann, Z. physikal. Ch. **87**, 69. 1914. Freundlich und Kroepelin, Z. physikal. Ch. **122**, 39. 1926.

kanntlich in freiem Zustand nicht beständig, sondern gehen unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in heterocyclische Verbindungen über. So bildet sich z. B. aus ε-Chloramylamin Piperidinchlorhydrat, aus β-Bromäthylamin Dimethyleniminbromhydrat usw. Die Reaktionen gehen ausserordentlich glatt, gut messbar — das entstehende Halogenion wird titriert — und quantitativ vor sich, wenn die Bedingungen geeignet gewählt werden.

Freundlich und Frl. Richards[1]) beobachteten, dass die Ringschlussgeschwindigkeit des ε-Chloramylamins herabgesetzt wurde, wenn man dem System Kohle zusetzte. Sie konnten auch zeigen, wieviel stärker die Aminbase gegenüber dem entstehenden Piperidinchlorhydrat adsorbiert wurde. Jedoch blieben diese Erscheinungen, nicht im Zusammenhange mit dem Gibbsschen Satz gesehen, zunächst schwer verständlich. Sie bildeten aber die Anregung zur folgenden Arbeit.

Die Untersuchung wurde mit β-Bromäthylamin angestellt, da dieses dem ε-Chloramylamin gegenüber den Vorteil hat, dass neben seinem Zerfall (in Dimethylenimin und Bromwasserstoff) in alkalischer Lösung auch seine Bildung aus den Zerfallsprodukten in saurer Lösung messend verfolgt werden konnte, wie aus folgenden Gleichungen ersichtlich ist:

$$BrCH_2 . CH_2 . NH_2 = \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH \end{matrix} + HBr \qquad (1)$$

$$\begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH . HBr \end{matrix} + HBr = Br . CH_2 . CH_2 . NH_2 . HBr \qquad (2)$$

Auf den Nachteil, dass in saurer Lösung — Gleichung (2) — noch eine Nebenreaktion stört, wie Freundlich und Neumann[2]) sowie Freundlich und Kroepelin[3]) gefunden haben, so dass eigentlich keine ideale Gleichgewichtsreaktion vorliegt, soll später noch eingegangen werden.

Adsorptionsversuche an den Reaktionsteilnehmern.

Die Angaben über Herstellung und Reinigung des Bromäthylaminbromhydrates (das beständige Salz der nicht beständigen Aminbase) sowie des Dimethylenimins finden sich bei Gabriel und Mit-

[1]) Freundlich und Richards, loc. cit. [2]) Freundlich und Neumann, loc. cit. [3]) Freundlich und Kroepelin, loc. cit.

arbeitern[1]), bei FREUNDLICH und NEUMANN[2]) und bei FREUNDLICH und KROEPELIN[3]). Die Reinheit eines nach diesen Vorschriften bereiteten und gereinigten Präparates von Bromäthylaminbromhydrat wurde durch Titration des Bromions einmal in neutraler Lösung, ein anderes Mal in einer Probe, die 20 Minuten mit Alkali erhitzt war, geprüft. Gemäss der Gleichung:

$$Br.CH_2.CH_2.NH_2.HBr = \begin{array}{c} CH_2.CH_2 \\ \diagdown\ \diagup \\ NH.HBr \end{array} + HBr$$

muss in der Probe nach beendeter Reaktion die Bromionenkonzentration verdoppelt sein. Es seien einige Zahlen angegeben: 100 cm³ Lösung enthielten 361·6 mg eingewogenes Bromhydrat. Aus der Titration in neutraler Lösung wurden berechnet 361·4 mg, aus der erhitzten Probe 722·0 mg = 2 · 361·0 mg.

Das Dimethylenimin wurde charakterisiert mit Hilfe des roten Doppelsalzes, das in salzsaurer Lösung mit Kaliumwismutjodid entsteht. Eine Titration mit Salzsäure und Nitrophenol als Indicator ergab seinen Gehalt: 100 cm³ Flüssigkeit enthielt eine eingewogene Menge von 240·4 mg Imin, d. h. die Lösung war 0·0558 norm. Gefunden wurde mittels der Titration 0·0558 norm. Das Präparat entstammte einer Fraktion, deren Siedepunkte zwischen 50° und 62° C lagen, und wurde ständig bei 0° C aufbewahrt.

Die zu den Versuchen verwendete Kohle war, wenn nicht anders erwähnt, ein Präparat von Merck, „carbo medicinalis Merck", in Pulverform. Die Kohle wurde ohne besondere Reinigung in der Form verwendet, wie sie in den Handel kommt.

Im alkalischen Medium findet, wie bereits erwähnt, die durch Gleichung (1) gekennzeichnete Reaktion statt. Bromäthylamin spaltet Bromwasserstoff ab, wobei sich Dimethylenimin bildet. Es fragt sich nun, wie die Bedingungen für die Reaktion liegen, wenn diese sich anstatt in wässeriger Lösung in einer Phasengrenzschicht Kohle/Flüssigkeit abspielt. Man darf annehmen, dass das entstehende Bromion durch die Flüssigkeit, die Alkali im Überschuss enthält, aus der Adsorptionsschicht herausgenommen wird, da sowohl die Basenstärke des Bromäthylamins wie die des Imins mit der Stärke und der aktiven Menge der Natronlauge nicht in Wettbewerb treten können. Das so

[1]) GABRIEL und Mitarbeiter, loc. cit., ferner Ber. Dtsch. chem. Ges. 50, 826. 1917. GABRIEL und STELTZNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28, 2929. 1895. [2]) FREUNDLICH und NEUMANN, loc. cit. [3]) FREUNDLICH und KROEPELIN, loc. cit.

gebildete Natriumbromid wird erfahrungsgemäss nur schwach adsorbiert. Unter diesen Voraussetzungen ändern sich während der Bildung von Dimethylenimin aus Bromäthylamin in der Grenzschicht lediglich die relativen und absoluten Mengen von Amin und Imin. In saurer Lösung dagegen vollzieht sich die durch Gleichung (2) gekennzeichnete Reaktion, nämlich die Bildung von Bromäthylaminbromhydrat aus Dimethyleniminbromhydrat und Bromwasserstoff, eine Umkehrung der erstgenannten Reaktion. Bei dieser Reaktion werden sich in der Adsorptionsschicht neben dem Bromwasserstoff Dimethyleniminbromhydrat und Bromäthylaminbromhydrat befinden, deren relative und absolute Mengen sich im Verlauf der Reaktion ändern. Die Reaktionsteilnehmer, mit deren Adsorbierbarkeit man vertraut sein muss, sind also bei der Reaktion (1) Bromäthylamin und Dimethylenimin, bei der Reaktion (2) Bromäthylaminbromhydrat, Dimethyleniminbromhydrat und Bromwasserstoff.

Bevor auf die Ergebnisse näher eingegangen wird, sei einiges Methodische gesagt. Die Adsorption des Bromäthylamins wurde bei 0° C gemessen, um den Fehler, der durch das Einsetzen der Reaktion (Abspaltung von Bromwasserstoff) bedingt ist, möglichst klein zu halten; aus demselben Grunde musste hierbei auch möglichst rasch gearbeitet werden. Es wurde so verfahren, dass zu einer abgewogenen Menge Bromäthylaminbromhydrat Natronlauge hinzugefügt wurde, in einer Menge, die etwas grösser war, als die zum Freisetzen der Aminbase erforderliche[1]). Daraufhin wurde eine abgewogene Menge Kohle hinzugefügt, kräftig umgeschüttelt und gewartet, bis die Kohle einigermassen sedimentiert war. Dies dauerte in der alkalischen Lösung ziemlich lange und konnte daher nicht vollständig abgewartet werden. Deshalb wurde die Pipette, mit der die Probe zur darauffolgenden Titration entnommen wurde, mit einem Wattefilter versehen — einem kleinen, mit Watte gefüllten Aufsatzröhrchen, das an der Pipettenspitze befestigt war. Nur solche Versuche wurden ausgewertet, bei denen sicher keine Verunreinigungen (noch vorhandene Kohle) in der Flüssigkeit mehr enthalten waren. Die in den Proben noch vorhandene Natronlauge wurde mit Salzsäure und Methylorange als Indicator zurücktitriert. Die Differenz gegenüber dem Gehalt der zugesetzten Natronlauge an Hydroxylion wurde ausschliesslich auf Rechnung des adsorbierten Bromäthylamins gesetzt. Bei allen diesen Massnahmen wurde eine Temperaturerhöhung peinlichst vermieden. Die Adsorption des Dimethylenimins wurde ganz entsprechend gemessen, nur konnte man hier direkt die freie Base anwenden, ohne sie erst durch Natronlauge aus einem ihrer Salze in Freiheit setzen zu müssen, da eine Umlagerung während der Ausführung der Versuche hier nicht zu befürchten ist. Die Titration erfolgte mit Salzsäure und Nitrophenol als Indicator.

[1]) Wie man sich überzeugte, übt ein geringer Überschuss von Natronlauge auf die Adsorbierbarkeit des Amins keinen nennenswerten Einfluss aus; ebensowenig stört die geringe Menge gleichzeitig vorhandenen Bromions.

Die Adsorbierbarkeit der Bromhydrate beider Basen wurde durch die Titration des Bromions ermittelt. Dabei wurde die Voraussetzung gemacht, dass Anion und Kation gleich stark adsorbiert würden. Selbst wenn diese Voraussetzung nicht voll zuträfe, so würde der nach der angewandten Methode festgestellte, ziemlich grosse Unterschied in der Adsorbierbarkeit beider Salze doch zu den daraus abgeleiteten Schlüssen berechtigen.

Jede Probe, mit der die Adsorptionsmessungen ausgeführt wurden, bestand aus 10 cm³ Flüssigkeit, denen 0·100 g Kohle zugesetzt waren. Je 5 cm³ wurden zu einer Titration verwendet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 6 enthalten. Die Angaben von a bedeuten Millimol pro Gramm Kohle für eine Konzentration von 1 g Kohle in 100 cm³ Flüssigkeit. c ist die Konzentration in Mol pro Liter. Fig. 1 zeigt die Messungen der Adsorption von Bromäthylamin (I), Dimethylenimin (II), Bromäthylaminbromhydrat (III) und Dimethyleniminbromhydrat (IV) für die Temperatur $t = 0° C$ (die eingeklammerten römischen Ziffern bezeichnen die zu den davorstehenden Stoffen gehörigen Kurven der Fig. 1). Die dazu gehörigen Versuchsergebnisse stehen in den Tabellen 1, 2, 3 und 5. Fig. 2 enthält die Adsorptionsisothermen der beiden Bromhydrate für die Temperaturen

Tabelle 1.
Adsorptionsisotherme von Bromäthylamin.
$t = 0° C. \quad \alpha = 6·30. \quad \frac{1}{n} = 0·275.$

c	a (beob.)	a (ber.)
0·0170	2·10	2·06
0·0392	2·50	2·59
0·0650	3·00	2·97
0·0955	3·30	3·30

Tabelle 2.
Adsorptionsisotherme von Dimethylenimin.
$t = 0° C. \quad \alpha = 4·18. \quad \frac{1}{n} = 0·436.$

c	a (beob.)	a (ber.)
0·0400	1·02	1·03
0·0550	1·20	1·18
0·0860	1·46	1·43
0·1820	1·94	1·99

Tabelle 3.
Adsorptionsisotherme von Bromäthylaminbromhydrat.
$t = 0° C. \quad \alpha = 8·15. \quad \frac{1}{n} = 0·798.$

c	a (beob.)	a (ber.)
0·0156	0·29	0·29
0·0196	0·38	0·35
0·0349	0·53	0·56
0·0618	0·86	0·88

Tabelle 4.
Adsorptionsisotherme von Bromäthylaminbromhydrat.
$t = 25° C. \quad \alpha = 4·29. \quad \frac{1}{n} = 0·738.$

c	a (beob.)	a (ber.)
0·0165	0·21	0·21
0·0224	0·25	0·26
0·0338	0·34	0·35
0·0682	0·62	0·59

Tabelle 5.
Adsorptionsisotherme von Dimethyleniminbromhydrat.
$t = 0^\circ$ C. $\alpha = 4{\cdot}00$. $\frac{1}{n} = 0{\cdot}870$.

c	$\mathfrak{a}$ (beob.)	$\mathfrak{a}$ (ber.)
0·0180	0·12	0·12
0·0240	0·17	0·16
0·0363	0·22	0·23
0.0730	0·40	0·41

Tabelle 6.
Adsorptionsisotherme von Dimethyleniminbromhydrat.
$t = 25^\circ$ C. $\alpha = 1{\cdot}56$. $\frac{1}{n} = 0{\cdot}718$.

c	$\mathfrak{a}$ (beob.)	$\mathfrak{a}$ (ber.)
0·0186	0·09	0·09
0·0374	0·15	0·15
0·0755	0·24	0·24

$t = 25^\circ$ C. Tabellen 4 und 6 enthalten die dazugehörigen Versuchsdaten. Die Berechnung erfolgte nach der bekannten Gleichung:

$$\mathfrak{a} = \alpha \cdot c^{1/n}, \tag{3}$$

wo $\mathfrak{a}$ die adsorbierte Menge in Millimol pro Gramm Kohle, c die Gleichgewichtskonzentration in Mol pro Liter ist. Trägt man Logarithmus $\mathfrak{a}$ als Ordinate gegen Logarithmus c als Abszisse in ein Koordinatennetz ein, so erhält man die Kurven der Fig. 1 und 2.

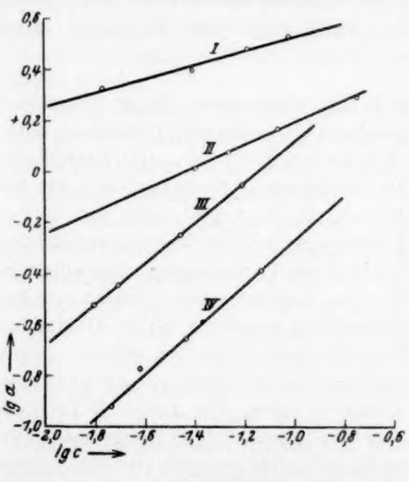


Fig. 1.

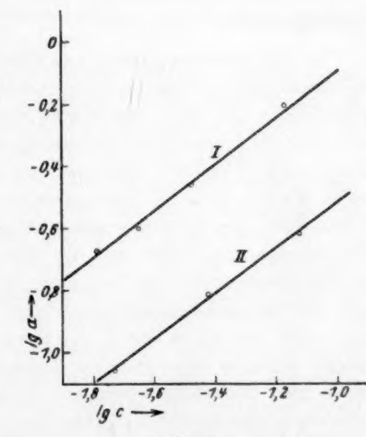


Fig. 2.

Es sei zunächst Fig. 1 erörtert. Ein Vergleich der Kurven I und IV zeigt, dass das Bromäthylamin (I) viel stärker adsorbiert wird als das mit ihm isomere Dimethyleniminbromhydrat (IV). Hierdurch wird die schon seinerzeit von FREUNDLICH und Frl. RICHARDS an ihrem Beispiel: ε-Chloramylamin/Piperidinchlorhydrat hervor-

gehobene Tatsache, nämlich dass eine Base an Kohle stärker adsorbiert wird als ein mit ihr isomeres Salz, an einem neuen Fall bestätigt[1]). Man sieht ferner, dass auch das Dimethylenimin (II) schwächer adsorbiert wird als das Bromäthylamin (I). Auf Grund eines Vergleichs der Kurven I und IV bzw. I und II darf, wie schon berichtet, erwartet werden, dass der Zerfall des Bromäthylamins im Dimethylenimin und Bromwasserstoff in der Phasengrenzschicht Kohle/Wasser sowohl in neutraler als auch in alkalischer Lösung langsamer vor sich gehen wird als bei Abwesenheit von Kohle. Weiter geht aus Fig. 1 wie aus Fig. 2 hervor, dass Bromäthylaminbromhydrat bei 0° wie bei 25° C stärker adsorbiert wird als Dimethyleniminbromhydrat. Daraus folgt, dass in bromwasserstoffsaurer Lösung umgekehrt die Bildung des Bromäthylaminbromhydrates aus dem Dimethyleniminsalz an Kohle beschleunigt sein sollte gegenüber der Reaktion in homogener Lösung.

Kinetik des durch Kohle gehemmten Bromäthylaminzerfalls in alkalischer Lösung.

1. Messverfahren und Versuchsbedingungen.

Einige Bemerkungen über die Methodik der Versuche seien vorangestellt.

In ein Reaktionsgefäss aus Glas wurde eine abgewogene Menge Bromäthylaminbromhydrat gebracht, hierzu möglichst schnell hintereinander 100 cm³ $^1/_5$ norm. Natronlauge und eine bestimmte Menge Merckscher Blutkohle. Die Natronlauge war stets im Überschuss vorhanden, da im homogenen System nur dann der Reaktionsverlauf einfach nach der ersten Ordnung vor sich geht, und man nur so hoffen konnte, auch einigermassen klare Verhältnisse bei der Grenzflächenreaktion zu erhalten. Das Reaktionsgefäss befand sich in einem Thermostaten. Die zugefügte Natronlauge war vorher auf die Temperatur des Thermostaten gebracht worden. Das Reaktionsgefäss war mit einer Rührvorrichtung versehen, um zu verhindern, dass die Versuchsbedingungen durch Diffusionsvorgänge gestört wurden, ferner aber auch, um nicht durch die Probeentnahmen die Kohlekonzentration zu verändern, was das Auswerten der Versuche erschwert hätte. Für die 25° C-Versuche diente zum Konstanthalten der Temperatur ein gewöhnlicher Thermostat. Mit Hilfe einer angebrachten Kühlschlange, durch die Leitungswasser strömte, konnte die Temperatur auf 15° gehalten werden. Bei den 0° C-Versuchen befand sich das Reaktionsgefäss in einem Dewar-Becher, der eine Mischung von Eis und Wasser enthielt. Bei diesen Versuchen wurde nicht dauernd gerührt, sondern nur kurz vor der jeweiligen Probeentnahme, weil sich sonst, wie beobachtet werden konnte, die Temperatur in unregelmässiger Weise änderte, was zu fehlerhaften Ergebnissen führte. Andererseits können wegen des fehlenden Rührens, wie schon

[1]) Loc. cit.

erwähnt, Diffusionsvorgänge stören, was vielleicht für das weniger gute Übereinstimmen der 0° C-Versuche der Grund sein mag.

Zu den Einzelproben wurden je 10 cm³ entnommen, die man in 10 cm³ verdünnter Salpetersäure einlaufen liess, um die Reaktion zum Stillstand zu bringen. Die Kohlesuspension setzte sich danach in kurzer Zeit tadellos ab, so dass mit einer Pipette, die mit einem (bereits beschriebenen) Wattefilter versehen war, aus dem 20 cm³ grossen Flüssigkeitsvolumen mühelos 10 cm³ abgenommen werden konnten. Wegen der Schnelligkeit, mit der sich arbeiten liess, war der Fehler, der eventuell nach Sauerwerden der Lösung durch Einsetzen der Gegenreaktion hätte auftreten können, sehr gering. Man überzeugte sich davon auch dadurch, dass man einige Versuche in etwas anderer Weise ausführte: Die entnommene Probe von 10 cm³ wurde im Thermostaten belassen, bis die Sedimentation beendet war. Dann wurde nach Abfiltrieren durch Wattefilter der Bromgehalt in 5 cm³ bestimmt. Es ergab sich kein Unterschied im Resultat, verglichen mit dem Ergebnis der nach der ersten Methode ausgeführten Versuche, wohl aber ist diese zweite Methode viel unbequemer und die Gefahr des Misslingens einzelner Versuche viel grösser, weil in alkalischer Lösung die Kohle sehr langsam und unvollkommen sedimentiert. Die Titration des Bromions, mit deren Hilfe das Fortschreiten der Reaktion festgestellt wurde, wurde in bekannter Weise in salpetersaurer Lösung mit Silbernitratlösung und Rhodanid ausgeführt unter Zugabe von Äther, damit das entstehende Brom- und Rhodansilber sich besser zusammenballten. Eisen-(III)-Salz diente als Indicator. Der Endwert der Reaktion wurde bestimmt, indem eine Probe in einem tarierten Gefäss 20 Minuten zum Sieden erhitzt, der Wasserverlust ersetzt und nun nach Zugeben von 10 cm³ Salpetersäure genau wie mit den übrigen Proben verfahren wurde.

Es möge nunmehr ein möglicher Einwand entkräftet werden, welcher lauten könnte: Zwar findet an der Grenzfläche Kohle/wässerige Lösung auch ein Zerfall des Bromäthylamins statt, jedoch erfolgt dieser Zerfall in anderer Richtung als im homogenen System. Diesem Einwand sei mit zwei Beweisen begegnet:

1. Es lässt sich zeigen, dass die Reaktion an der Grenzfläche zum selben Endprodukt führt wie im homogenen System, nämlich zum Dimethylenimin: In einem Reaktionsgefäss wurden 100 cm³ $^1/_5$ norm. $NaOH$ mit etwa 0·700 g Bromäthylaminbromhydrat und etwa 2 g Kohle im Thermostaten ($\theta = 25°$ C) ungefähr 24 Stunden belassen. Ein Teil der Reaktionsmasse wurde stärker alkalisch gemacht und einer Destillation unterworfen, wobei man die Temperatur nicht über 75° C steigerte. In dem Destillat erhielt man mit Kaliumwismutjodid die rote, kristalline Fällung des Imindoppelsalzes, die in diesem Falle beweisend für das Vorhandensein des Dimethylenimins war. In der Tat erhält man auch von anderen Amin- oder Iminbasen — z. B. Piperidin oder Piperazin — ähnliche, makroskopisch und mikroskopisch nicht sicher unterscheidbare Fällungen mit Kaliumwismutjodid. Solche Basen, vor allem Piperazin, das Dimere des Dimethylenimins, auf dessen Bildung hauptsächlich Verdacht bestand, konnten sich nicht in erheblicher Menge im Destillat befunden haben, da die Destillationstemperatur ($< 75°$ C) sich weit unter dem Siedepunkt des Piperazins (bei etwa 143° C) befunden hatte. Auch der direkte Nachweis des Piperazins misslang: Versetzt man einen zweiten Teil der Probe, ohne zu destillieren, mit Salzsäure und filtriert ab, so gibt das Filtrat mit $PtCl_4$ keinen Niederschlag, durch den sich vorhandenes Piperazin anzeigen würde. Er-

hitzt man die salzsaure Probe, so tritt offenbar Zersetzung des Iminchlorids ein (siehe auch spätere Ausführungen hierüber), und man erhält nunmehr mit $PtCl_4$ einen kristallinen, gelben Niederschlag, der zum Teil wenigstens aus *Pt*-Salmiak bestehen wird, zum anderen Teil die nicht näher untersuchten *Pt*-Verbindungen der Zersetzungs- und Polymerisationsprodukte des Imins — die sich vorwiegend in saurer Lösung bilden — enthält.

2. Es kann ferner gezeigt werden, dass die theoretisch erwartete Verdopplung der Bromionenkonzentration nach Beendigung der Reaktion tatsächlich auch dann auftritt, wenn die Reaktion sich an der Grenzfläche abspielt: Die Einwaage an Bromäthylaminbromhydrat entsprach bei einem Versuch bei Anwesenheit von Kohle einer Konzentration von 0·0291 norm. an Bromion. Nach Erhitzen einer Probe zum Sieden und nachfolgender Ergänzung des Wasserverlustes wurde gefunden 0·0580 norm. = 2 · 0·0290 norm.

Es lässt sich also sagen: Der Zerfall des Bromäthylamins in Dimethylenimin und Bromwasserstoff geht auch an der Grenzfläche Kohle/Wasser quantitativ und glatt vor sich. Daher erscheint es gerechtfertigt, dass als Anfangswert der vorhandenen Menge Bromäthylamin in den Ausrechnungen der nachfolgenden Versuche der halbe Endwert der Bromionenkonzentration benutzt wurde. Von etwa auftretenden Fehlern durch Volumveränderungen, die beim Einbringen der Reaktionsteilnehmer in das Reaktionsgefäss zufälligerweise entstehen konnten, wurde man hierdurch unabhängig.

Für die Deutung der kinetischen Versuche ist es wichtig zu wissen, welche Adsorptionsverhältnisse bei ihnen herrschen; wieviel von der anfänglich vorhandenen Menge Bromäthylamin befindet sich an der Grenzfläche Kohle/Wasser, wieviel davon ist in der wässerigen Phase? Bei den Versuchen, die man mit 1 g Kohle ausführt, ergibt sich die adsorbierte Menge ohne weiteres aus der früher angegebenen Adsorptionsisotherme. Freilich gilt diese nur für 0° C. Aber nach allen Erfahrungen ist der Einfluss der Temperatur auf die Adsorption so gering, dass es nicht bedenklich ist, im vorliegenden Falle die gleiche Isotherme auch bei 25° C anzuwenden. Aussagen über die Verhältnisse bei Versuchen mit anderen Kohlemengen ermöglicht nach FREUNDLICH folgende Formel:

$$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{c_a}{c_e} \quad (4)$$

[1])

In ihr bedeutet λ eine Konstante, v das Flüssigkeitsvolumen, m die Menge Kohle in Gramm; c_a ist die Anfangskonzentration, c_e die Endkonzentration (Gleichgewichtskonzentration). Wenn man gewisse Einschränkungen beachtet, unter denen Formel (4) nur gültig ist,

[1]) FREUNDLICH, Kapillarchemie, 3. Aufl., S. 237. Leipzig 1922. Die Formel lautet dort: $\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{y}{y-x}$.

so kann man danach, wie in einem Beispiel in Tabelle 7 gezeigt ist, den Prozentsatz q der Anfangskonzentration c_a, der an einer bestimmten Menge m des Adsorbens adsorbiert ist, berechnen. $q = \frac{c_a - c_e}{c_a} \cdot 100$ ist der gesuchte Prozentsatz. In Tabelle 7 sind Versuchsergebnisse berechneten Daten gegenübergestellt, woraus auch das angenäherte Gelten der Formel hervorgeht. Man erkennt, dass bei der gewählten Konzentration der Quotient q nahe an 100 liegt, d. h. dass praktisch alles adsorbiert ist.

Tabelle 7. Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Menge Adsorbens bei gleichbleibender Anfangskonzentration. $t = 0°$ C. $\lambda = 157$. $v = 100$ cm³.

m	c_a	c_e		q	
		beob.	ber.	beob. in Proz.	ber. in Proz.
1	0·0168	0·0035	(0·0035	79	(79)
2	0·0168	$0·0001_2$	0·0007	99·5	96
3	0·0168	0·0000	$0·0001_5$	100	99·5

In entsprechender Weise wurde der Quotient q für alle Versuche zur Reaktionskinetik des Bromäthylamins an Kohle berechnet, auch für die Fälle, bei denen die Temperatur nicht gleich 0° C war, wobei, wie gesagt, die zweifellos nur grob angenäherte Voraussetzung gemacht wurde, dass sich die Adsorbierbarkeit nicht merklich mit der Temperatur ändere. Die Quotienten q in den Tabellen 10 bis 13, 15 bis 18, 20 bis 23 sind also lediglich als Näherungen zu betrachten, und zwar darf man sie wohl nach den Ergebnissen der Tabelle 7 als Mindestwerte ansehen. Damit und mit der Tatsache, dass die prozentual adsorbierten Mengen Bromäthylamin in den noch zu erörternden Versuchen zumeist schon am Anfang, sicher aber von der Mitte eines Versuches ab, dem Werte 100 sehr nahe kommen, erscheint es gerechtfertigt, bei den Berechnungen und theoretischen Erörterungen der Versuche mit praktisch vollständiger Adsorption zu rechnen.

An Stelle der üblichen Volumkonzentrationen, die man sonst zur Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten verwendet, müssen in dem nunmehr von uns angenommenen Falle vollständiger Adsorption Oberflächenkonzentrationen treten. Ist a die in Mol pro Liter ausgedrückte Volumkonzentration eines Stoffes, so ist bei gleichbleibendem Volumen (es wurde immer mit 100 cm³ gearbeitet) die Grösse $\frac{a}{m}$

proportional einer Oberflächenkonzentration, wenn m die angewandte Kohlemenge in Gramm bezeichnet. Auf die wichtige, hieran sich knüpfende Frage der Bedeckungsdichte soll später noch eingegangen werden.

2. Die Versuchsergebnisse.

Die Tabellen 9 bis 23 geben ausführlich die reaktionskinetischen Versuche wieder, die mit verschiedenen Mengen Bromäthylamin und Kohle und bei drei verschiedenen Temperaturen angestellt wurden. Es bedeuten darin: t die Temperatur in Grad Celsius, $(NaOH)_0$ die anfänglich vorhandene Konzentration an Natronlauge ohne Rücksicht darauf, dass durch Freisetzung des Amins aus seinem Salz wie auch durch den Ablauf der Reaktion diese Konzentration vermindert wird. m bedeutet die Menge Kohle in Gramm, q hat die bereits erörterte Bedeutung des Prozentsatzes der adsorbierten Menge, a ist die Anfangskonzentration des Bromäthylamins, t die Reaktionszeit, x die umgesetzte Menge. Die übrigen in den Tabellen auftretenden Grössen werden weiter unten noch erklärt werden.

Es sei zunächst das wichtigste Ergebnis der Versuche der ausführlichen Darstellung vorangestellt und mit einem typischen Beispiel belegt.

Tabelle 8. Der Zerfall des Bromäthylamins in homogener Lösung und an Kohle.

Zeit in Min.	I. ohne Kohle $k_1 = 0{\cdot}035_5$	II. mit Kohle $a = 0{\cdot}0433$ norm., $m = 3$ g
	Umsatz in Proz.	Umsatz in Proz.
0	0	0
6·33	20	2·8
13·0	37·0	12·7
22·8	55·5	24·8
37·0	73·1	35·4
58·0	87·2	50·2
92·5	96·2	64·3
123·5	98·7	72·2
∞	100	100

Tabelle 8 und die hierzu gehörige Fig. 3 zeigen den Reaktionsverlauf zweier Versuche, von denen Versuch I ohne Kohle, Versuch II mit Kohle unter sonst gleichen Bedingungen ausgeführt wurde[1]). Auf

[1]) Versuch I ist berechnet nach dem Schema für monomolekulare Reaktionen mit der Konstante $k_1 = 0{\cdot}0355$ (siehe Tabelle 9). Der Umsatz in Prozent ist bekanntlich für Reaktionen erster Ordnung unabhängig von der Konzentration. Deshalb ist die Angabe einer Konzentration für diesen Fall nicht nötig. Anders liegt dies für den Versuch II, bei dem über den Mechanismus noch nichts bekannt ist. Für diesen Versuch siehe auch Tabelle 11.

der Abszisse der Fig. 3 ist die Zeit, auf der Ordinate der Umsatz in Prozent der theoretisch zu erwartenden Gesamtmenge Dimethylenimin aufgetragen. Es ist deutlich, dass die Kohle stark hemmend auf die Reaktionsgeschwindigkeit wirkt. Der Umsatz, der durch Kurve II veranschaulicht wird, bleibt weit hinter dem von Kurve I dargestellten zurück. Dieses Verhalten entspricht in vollkommener Weise der auf Grund der verschiedenen Adsorbierbarkeiten des Bromäthylamins und seines Umwandlungsproduktes Dimethylenimin bereits ausgesprochenen und näher begründeten Vermutung einer Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Kohle.

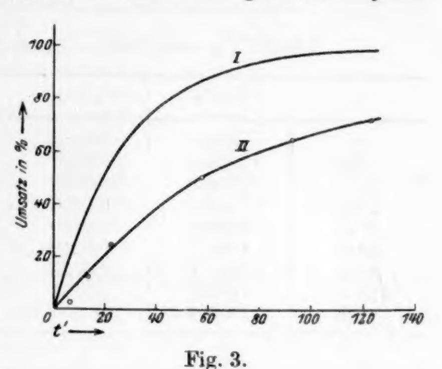


Fig. 3.

Reaktionskinetik des Bromäthylaminzerfalls bei t = 24·85° C.

Tabelle 9. $(NaOH)_0 = 0{\cdot}2000$. $m = 0$ g. $a = 0{\cdot}0330$.

t	$a+x$	$a-x$	k_1
0	0·0330	0·0330	—
5·45	0·0392	0·0268	0·038
11·25	0·0437	0·0223	0·035
18·4	0·0489	0·0173	0·035
30·2	0·0547	0·0113	0·035
71·2	0·0630	0·0030	(0·034)
121·6	0·0650	0·0010	(0·029)
∞	0·0661	—	—

Mittel $k_1 = 0{\cdot}0355$

Tabelle 10. $(NaOH)_0 = 0{\cdot}2000$. $m = 1$ g. $a = 0{\cdot}0277$. $q = 67\,\%$.

t	$a+x$	$a-x$	k_1	$k_{1\cdot5}$	k_2
0	0·0277	0·0277	—	—	—
7·25	0·0329	0·0225	0·029	0·182	1·16
14·7	0·0351	0·0193	0·024	0·162	1·07
23·6	0·0388	0·0166	0·022	0·150	1·02
35·7	0·0414	0·0140	0·019	0·138	0·99
46·6	0·0438	0·0116	0·019	0·140	1·07
69·3	0·0478	0·0076	0·019	0·158	1·38
90·7	0·0496	0·0058	0·017	0·158	1·50
121·9	0·0513	0·0041	0·015	0·158	1·70
∞	0·0554	—	—	—	—

Mittel $k_{1\cdot5} = 0{\cdot}154$

Reaktionskinetik des Bromäthylaminzerfalls bei t = 24·85° C.

Tabelle 11.

$(NaOH)_0 = 0·2000.$ $m = 3$ g. $a = 0·0433.$ $q = 87$ %.

t	$a+x$	$a-x$	k_1	$k_{1·5}$	k_2
0	0·0433	0·0433	—	—	—
6·33	0·0455	0·0421	—	—	—
13·0	0·0488	0·0378	0·0162	0·140	1·20
22·8	0·0540	0·0326	0·0154	0·141	1·26
37·0	0·0586	0·0280	0·0133	0·128	1·17
58·0	0·0650	0·0216	0·0129	0·130	1·32
92·5	0·0711	0·0155	0·0115	0·128	1·41
123·5	0·0745	0·0121	0·0108	0·125	1·50
∞	0·0866	—	—	—	—

Mittel $k_{1·5} = 0·132$

Tabelle 12.

$(NaOH)_0 = 0·2000.$ $m = 4$ g. $a = 0·0191.$ $q = 99$ %.

t	$a+x$	$a-x$	k_1	$k_{1·5}$	k_2
0	0·0191	0·0191	—	—	—
7·8	0·0217	0·0165	(0·0186)	(0·282)	(4·20)
16·9	0·0229	0·0153	(0·0131)	(0·188)	(3·07)
29·3	0·0248	0·0134	(0·0121)	(0·192)	(3·04)
49·6	0·0264	0·0118	0·0097	0·158	2·61
71·4	0·0282	0·0100	0·0091	0·154	2·67
113·4	0·0307	0·0075	0·0082	0·152	2·85
152·4	0·0323	0·0059	0·0077	0·159	3·08
188·2	0·0327	0·0055	0·0068	0·133	2·76
∞	0·0381	—	—	—	—

Mittel $k_{1·5} = 0·151$

Tabelle 13.

$N(aOH)_0 = 0·2000.$ $m = 10$ g. $a = 0·0204.$ $q = 99$ %.

t	$a+x$	$a-x$	k_1	$k_{1·5}$	k_2
0	0·0204	0·0204	—	—	—
19·0	0·0218	0·0190	—	—	—
35·0	0·0244	0·0164	0·0091	0·218	5·26
51·2	0·0252	0·0156	0·0061	0·149	3·58
80·4	0·0278	0·0130	0·0062	0·155	3·98
104·7	0·0289	0·0119	0·0055	0·151	3·66
161·8	0·0310	0·0098	0·0046	0·124	3·47
∞	0·0409	—	—	—	—

Mittel $k_{1·5} = 0·157$

Reaktionskinetik des Bromäthylaminzerfalls bei $t = 15°$ C.

Tabelle 14. $(NaOH)_0 = 0{\cdot}2000$. $m = 0$ g. $a = 0{\cdot}01576$.

t	$a+x$	$a-x$	k_1
0	0·01576	0·01576	—
19·0	0·01764	0·01388	(0·0068)
41·0	0·01884	0·01268	(0·0053)
76·0	0·02272	0·00880	0·0077
124	0·02524	0·00628	0·0074
197·5	0·02804	0·00348	0·0076
303	0·02996	0·00156	0·0076
413	0·03036	0·00116	(0·0063)
∞	0·03152	—	—

Mittel $k_1 = 0{\cdot}0076$

Tabelle 15. $(NaOH)_0 = 0{\cdot}2000$. $m = 1$ g. $a = 0{\cdot}0155$. $q = 80\%$.

t	$a+x$	$a-x$	k_1	$k_{1\cdot5}$	k_2
0	0·0155	0·0155	—	—	—
16·7	0·0176	0·0134	(0·0088)	(0·073)	(0·606)
57·0	0·0196	0·0114	0·0054	0·047	0·41
99	0·0217	0·0093	0·0051	0·047	0·435
166	0·0236	0·0074	0·0044	0·043	0·425
240	0·0254	0·0056	0·0042	0·044	0·47
318	0·0267	0·0043	0·0040	0·045	0·53
∞	0·0309	—	—	—	—

Mittel $k_{1\cdot5} = 0{\cdot}045$

Tabelle 16. $(NaOH)_0 = 0{\cdot}2000$. $m = 2$ g. $a = 0{\cdot}0159$. $q = 97\%$.

t	$a+x$	$a-x$	k_1	$k_{1\cdot5}$	k_2
0	0·01590	0·01590	—	—	—
20·0	0·01805	0·01375	(0·0072)	(0·085)	(0·99)
42·0	0·01900	0·01180	(0·0071)	(0·084)	(1·04)
64·0	0·02070	0·01110	(0·0056)	(0·068)	(0·85)
107	0·02115	0·01065	0·0038	0·047	0·58
167	0·02345	0·00835	0·0039	0·051	0·68
229	0·02475	0·00705	0·0036	0·049	0·69
308	0·02585	0·00595	0·0032	0·046	0·68
∞	0·03180	—	—	—	—

Mittel $k_{1\cdot5} = 0{\cdot}048$

Tabelle 17. $((NaOH)_0 = 0{\cdot}2000$. $m = 4$ g. $a = 0{\cdot}01895$. $q = 99\%$.

t	$a+x$	$a-x$	k_1	$k_{1\cdot5}$	k_2
0	0·01895	0·01895	—	—	—
25·0	0·0207	0·0172	(0·0038)	—	—
51·0	0·0230	0·0149	(0·0047)	—	—
98·0	0·0249	0·0130	0·0038	0·048	0·84
153	0·0265	0·0114	0·0033	0·045	0·81
206	0·0276	0·0103	0·0030	0·043	0·77
270	0·0294	0·0085	0·0030	0·048	0·93
370	0·03095	0·00695	0·0027	0·047	0·96
∞	0·0379	—	—	—	—

Mittel $k_{1\cdot5} = 0{\cdot}046$

Reaktionskinetik des Bromäthylaminzerfalls bei t = 15° C.

Tabelle 18.

$(NaOH)_0 = 0{\cdot}2000$. $m = 5$ g. $a = 0{\cdot}01766$. $q = 99\,\%$.

t	$a+x$	$a-x$	k_1	$k_{1\cdot5}$	k_2
0	0·01766	0·01766	—	—	—
23·0	0·02036	0·01496	—	—	—
46·0	0·02132	0·01400	0·00286	0·052	0·99
83·5	0·02296	0·01236	0·00316	0·060	1·17
116	0·02372	0·01160	0·00272	0·050	1·04
205	0·02592	0·00940	0·00257	0·050	1·08
319	0·02656	0·00876	0·00181	0·038	0·80
345	0·02844	0·00688	0·00241	0·054	1·22
∞	0·03532	—	—	—	—

Mittel $k_{1\cdot5} = 0{\cdot}050$

Reaktionskinetik des Bromäthylaminzerfalls bei t = 0° C.

Tabelle 19.

$(NaOH)_0 = 0{\cdot}2000$. $m = 0$ g. $a = 0{\cdot}0188$.

t	$a+x$	$a-x$	k_1
0	0·0188	0·0188	—
37·0	0·0195	0·0181	(0·00103)
102	0·0202	0·0174	0·00076
200	0·0215	0·0161	0·00077
1257	0·0305	0·0071	0·00077
1474	0·0314	0·0062	0·00075
1600	0·0316	0·0060	0·00071
2703	0·0353	0·0023	0·00077
∞	0·0376	—	—

Mittel $k_1 = 0{\cdot}00075$

Tabelle 20.

$(NaOH)_0 = 0{\cdot}2000$. $m = 1$ g. $a = 0{\cdot}0178$. $q = 77\,\%$.

t	$a+x$	$a-x$	k_1	$k_{1\cdot5}$	k_2
0	0·0178	0·0178	—	—	—
36·0	0·0199?	0·0157?	—	—	—
106	0·0185	0·0171	(0·00037)	(0·0028)	(0·029)
135	0·0189	0·0167	(0·00047)	(0·0036)	(0·027)
209	0·0202	0·0154	0·00068	0·0053	0·042
297	0·0211	0·0145	0·00069	0·0055	0·043
1406	0·0277	0·0079	0·00057	0·0053	0·050
1708	0·0289	0·0067	0·00057	0·0055	0·055
2804	0·0318	0·0038	0·00054	0·0062	0·074
∞	0·0357	—	—	—	—

Mittel $k_{1\cdot5} = 0{\cdot}0056$

Reaktionskinetik des Bromäthylaminzerfalls bei t = 0° C.

Tabelle 21.

$(NaOH)_0 = 0{\cdot}2000$. $m = 2$ g. $a = 0{\cdot}0197$. $q = 94\%$.

t	$a+x$	$a-x$	k_1	$k_{1\cdot5}$	k_2
0	0·0197	0·0197	—	—	—
52·0	0·0210	0·0184	(0·00131)	(0·0141)	(0·139)
142	0·0227	0·0167	(0·00116)	(0·0123)	(0·128)
193	0·0223	0·0171	(0·00073)	(0·0077)	(0·080)
250	0·0234	0·0160	(0·00083)	(0·0088)	(0·093)
350	0·0238	0·0156	0·00067	0·0071	0·076
1413	0·0302	0·0092	0·00054	0·0066	0·082
1746	0·0309	0·0085	0·00048	0·0060	0·081
2824	0·0335	0·0059	0·00042	0·0061	0·084
∞	0·0395	—	—	—	—

Mittel $k_{1\cdot5} = 0{\cdot}0064$

Tabelle 22.

$(NaOH)_0 = 0{\cdot}2000$. $m = 3$ g. $a = 0{\cdot}01672$. $q = 99\%$.

t	$a+x$	$a-x$	k_1	$k_{1\cdot5}$	k_2
0	0·01672	0·01672	—	—	—
1063	0·02372	0·00972	0·00051	0·0078	0·122
1452	0·02536	0·00808	0·00050	0·0081	0·132
2518	0·02796	0·00548	0·00044	0·0079	0·158
5781	0·03144	0·00200	0·00037	0·0087	0·229
∞	0·03344	—	—	—	—

Mittel $k_{1\cdot5} = 0{\cdot}0081$

Tabelle 23.

$(NaOH)_0 = 0{\cdot}2000$. $m = 4$ g. $a = 0{\cdot}01594$. $q = 99\%$.

t	$a+x$	$a-x$	k_1	$k_{1\cdot5}$	k_2
0	0·01594	0·01594	—	—	—
999	0·02260	0·00928	0·00077	0·0099	0·181
1419	0·02360	0·00828	0·00046	0·0087	0·164
2478	0·02628	0·00560	0·00044	0·0088	0·162
2859	0·02660	0·00528	0·00039	0·0082	0·177
∞	0·03188	—	—	—	—

Mittel $k_{1\cdot5} = 0{\cdot}0089$

Es ist vielleicht wichtig zu erwähnen, dass man eine derartige Hemmung der Reaktion nicht nur bei der Merckschen Medizinalkohle, sondern auch bei einer Zuckerkohle erhält, die mit Salpetersäure behandelt und danach ausgewaschen und geglüht worden war. Man ersieht dies aus der nachfolgenden Tabelle 24, aus der auch hervorgeht, dass bei dieser Kohle gleichfalls die Grösse $k_{1\cdot5}$ konstant ist[1]).

[1]) Die Erklärung für die Berechnung von $k_{1\cdot5}$ ist in dem anschliessenden Abschnitt über die Ordnung der Reaktion gegeben.

Tabelle 24. t = 25° C. $(NaOH_0) = 0{\cdot}2000$. $m = 4$ g. $a = 0{\cdot}01746$.

t	$a+x$	$a-x$	$k_{1\cdot5}$
0	0·01746	0·01746	—
20·0	0·02128	0·01364	(0·198)
33·3	0·02148	0·01344	(0·127)
50·3	0·02304	0·01188	(0·128)
128	0·02596	0·00896	0·093
164	0·02752	0·00740	0·099
214	0·02888	0·00604	0·097
264	0·02948	0·00544	0·095
∞	0·03492	—	—

Mittel $k_{1\cdot5} = 0{\cdot}096$

3. Die Ordnung der Reaktion.

Es sei jetzt auf die Einzelversuche näher eingegangen mit der Absicht, den Mechanismus aufzusuchen, nach dem die Reaktion an der Kohle vor sich geht. Die Tabellen 9, 14 und 19 geben Kontrollversuche wieder, die ohne Kohle angestellt wurden. Im homogenen System ist bekanntlich die Geschwindigkeit der untersuchten Reaktion darstellbar durch das Schema für Reaktionen erster Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x), \tag{5}$$

$$\left\{\begin{aligned} k_1 &= \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x} \\ k_1 &= \frac{1}{t_2 - t_1}\ln\frac{a - x_1}{a - x_2} \end{aligned}\right\}. \tag{6}$$

Die Grössen k_1 in den Tabellen 9, 14 und 19 sind nach diesem Schema berechnet und in Tabelle 27 den nach Angaben von Freundlich und Kroepelin[1]) berechneten Werten gegenübergestellt[2]). Die Übereinstimmung ist genügend.

In den Tabellen 10 bis 13, 15 bis 18 und 20 bis 23 sind ebenfalls nach Formel (6) berechnete Werte für k_1 angegeben. Man erkennt leicht aus der Formel, dass es hierbei gleichgültig ist, ob man mit Volumkonzentrationen oder mit Oberflächenkonzentrationen rechnet, da die Kohlemenge m in keinem Falle in die Formel mit eingeht. An der Konstanz und an der Gleichheit der Grössen k_1 für alle Ver-

---

[1]) Freundlich und Kroepelin, loc. cit. [2]) Sie konnten mit den Originalzahlen von Freundlich und Kroepelin nicht verglichen werden, weil diese Autoren meistens bei etwas anderen Temperaturen gearbeitet hatten. Zur Berechnung wurde die Arrheniussche Gleichung (siehe weiter unten) benutzt.

suche bei einer Temperatur, z. B. bei 24·85° C für die in den Tabellen 10 bis 13 angeführten, hätte sich zeigen müssen, ob die Reaktion, die im homogenen System monomolekular verläuft (siehe Tabelle 9), diesen selben Reaktionsverlauf auch an der Grenzfläche beibehält, sei es auch mit verminderter Geschwindigkeit (vgl. Tabelle 8 und Fig. 3).

Das hiervon abweichende Verhalten möge wiederum an einem typischen Fall veranschaulicht werden, der in Fig. 4 und in Tabelle 11 wiedergegeben ist.

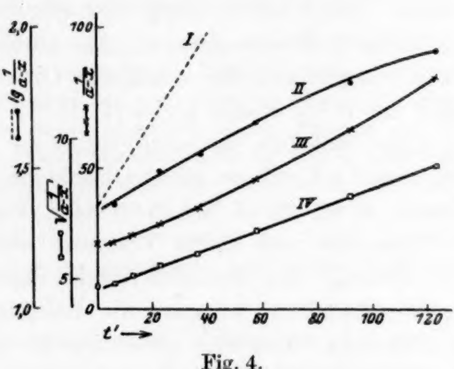


Fig. 4.

In Fig. 4 ist auf der Abszisse die Zeit t aufgetragen, auf der Ordinate $\log\left(\frac{1}{a-x}\right)$. Im Falle eines monomolekularen Reaktionsverlaufes ist diese Grösse proportional der Zeit t, wie Kurve I zeigt, welche für den Fall, dass keine Kohle vorhanden ist, nach den Daten der Tabelle 9 berechnet ist. Kurve II zeigt den wirklichen Reaktionsverlauf des Versuches in Tabelle 11: Die lineare Abhängigkeit des Ausdruckes $\log\left(\frac{1}{a-x}\right)$ von der Zeit ist sicher ausgeschlossen. Statt dessen liegt eine konkav zur t-Achse gekrümmte Linie vor. Dem entspricht bei den in den Tabellen 10 bis 13 wiedergegebenen Versuchen ein stetiges Sinken der Grössen k_1 innerhalb eines Versuches. Ferner erkennt man bei Vergleich der k_1-Werte von Versuchen mit wechselnden Kohlemengen m ein Sinken von k_1 mit steigender Kohlemenge. Diese Abhängigkeit von der Kohlemenge sieht, wie schon erwähnt, das Schema monomolekularer Reaktionen nicht vor. Die Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit kommt in der augenblicklich in Rede stehenden Darstellung als eine Divergenz

der Kurven I und II zum Ausdruck, die ziemlich beträchtlich ist. Entsprechend liegen die k_1-Werte in den Versuchen ohne Kohle (Tabellen 9, 14 und 19) weit über den k_1-Werten der Versuche mit Kohle (Tabellen 10 bis 13, 15 bis 18, 20 bis 23). Als Resultat dieser Betrachtungen darf wohl somit gelten, dass ein monomolekularer Reaktionsverlauf an der Grenzfläche offenbar nicht vorliegt.

Mit Hilfe einer etwas vorläufigen Überlegung sei nunmehr versucht, einen Eindruck darüber zu gewinnen, ob die Vorstellung eines bimolekularen oder überhaupt multimolekularen Reaktionsverlaufes wahrscheinlich wäre. Dazu ist es nötig, die ungefähre Belegungsdichte des adsorbierten Stoffes zu kennen. Aus Untersuchungen von Paneth und Radu[1]) ergibt sich die spezifische Oberfläche von Tierkohle zu ungefähr 200 m^2/g Kohle gleich $2 \cdot 10^{22}$ Å^2. Nimmt man den Querschnitt eines Moleküls Bromäthylamin zu ungefähr 16 Å^2 an, so ergibt sich, dass 1 g Kohle an seiner Oberfläche $1{\cdot}25 \cdot 10^{21}$ Molekülen Platz bietet, d. h., da 1 Mol $6{\cdot}06 \cdot 10^{23}$ Moleküle enthält, $2{\cdot}06 \cdot 10^{-3}$ Mol. Wäre also aus einem Volumen von 100 cm^3 einer etwa 0·02 norm. Lösung von Bromäthylamin sämtlicher gelöster Stoff an 1 g Kohle adsorbiert, so wäre die Belegungsdichte gleich 100% unter der Annahme, dass eine gleichmässige monomolekulare Schicht gebildet würde. In Wirklichkeit sind jedoch bei der angegebenen Konzentration nur ungefähr 75 bis 80% adsorbiert, was einer ebenso grossen Belegungsdichte entspricht. Die Grenzen, innerhalb deren die Belegungsdichte bei den diskutierten Versuchen schwankt, sind: 10 bis 100%, der durchschnittliche Wert ist ungefähr 43%. Ein multimolekularer Verlauf der Reaktion hat bei derartig hohen Belegungsdichten zweifellos eine ziemlich grosse Wahrscheinlichkeit für sich.

Es möge deshalb zunächst die Brauchbarkeit des einfachsten bimolekularen Reaktionsschemas geprüft werden für den Fall, dass nur eine Molekülart vorliegt (bzw. dass die Reagenten in äquivalenten Mengen vorhanden sind). Die Geschwindigkeitsgleichung lautet dann bekanntlich:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a - x)^2 .$$

Da im vorliegenden Falle die Grössen x und $a-x$ durch Oberflächenkonzentrationen ausgedrückt, d. h. $\frac{x}{m}$ für x und $\frac{a-x}{m}$ für $a-x$ gesetzt werden müssen, so lautet die Gleichung:

$$\frac{dx}{m\,dt} = k_2 \left(\frac{a-x}{m}\right)^2$$

oder

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_2}{m} (a - x)^2. \qquad (7)$$

[1]) Paneth und Radu, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1221. 1924.

Die Grössen x und $a-x$ bedeuten hierin gewöhnliche Volumkonzentrationen. Durch Integration erhält man:

$$\left\{\begin{aligned} k_2 &= \frac{m}{t}\left(\frac{1}{a-x}-\frac{1}{a}\right) \\ k_2 &= \frac{m}{t_2-t_1}\left(\frac{1}{a-x_2}-\frac{1}{a-x_1}\right) \end{aligned}\right\}, \qquad (8)$$

d. h. im einzelnen Versuch wird $\frac{1}{a-x}$ proportional der Zeit. Zieht man zur Prüfung dieser von Formel (8) geforderten Abhängigkeit wiederum Versuch Tabelle 11 heran, so gibt Kurve III der Fig. 4, deren Ordinate jetzt die Werte von $\frac{1}{a-x}$ angibt, ein Bild davon, wie weit diese Abhängigkeit erfüllt ist. Kurve III verläuft konvex zur t-Achse. Analog hierzu zeigen in den Tabellen 10 bis 13, 15 bis 18, 20 bis 23 alle Grössen k_2 eines Versuchs, die mit Hilfe der Formel (8) berechnet sind — von unwesentlichen Ausnahmen abgesehen — die Neigung, mit fortschreitender Reaktion anzusteigen. Ausserdem erfüllen die Grössen k_2 nicht den von Gleichung (8) geforderten Zusammenhang mit der Kohlemenge m: Die durchschnittlichen Grössen k_2 werden — siehe Tabellen 10 bis 13, 15 bis 18, 20 bis 23 — mit zunehmender Kohlemenge grösser, während die Formel Konstanz von k_2 fordert. Demnach scheint auch der gewöhnliche bimolekulare Reaktionsverlauf hier nicht vorzuliegen.

In praktisch genügender Weise lässt sich nun der tatsächliche Reaktionsverlauf mit der empirischen Annahme einer Proportionalität der Grösse $\frac{1}{\sqrt{a-x}}$ mit der Zeit t darstellen.

Kurve IV der Fig. 4 zeigt, dass diese lineare Abhängigkeit der Grösse $\frac{1}{\sqrt{a-x}}$ von der Zeit t wirklich erfüllt ist. (Auf der Ordinate sind die Werte für $\frac{1}{\sqrt{a-x}}$ aufgetragen in dem Massstabe, der hierfür links neben der Ordinate angezeichnet ist.) Es ergab sich, dass sämtliche Versuche bei einer Temperatur darstellbar waren durch das Schema:

$$k_{1\cdot5} = \frac{a}{t}\left(\frac{1}{\sqrt{\frac{a-x}{m}}}-\frac{1}{\sqrt{\frac{a}{m}}}\right)$$

oder

$$\left\{\begin{aligned} k_{1\cdot5} &= \frac{2\sqrt{m}}{t}\left(\frac{1}{\sqrt{a-x}}-\frac{1}{a}\right) \\ k_{1\cdot5} &= \frac{2\sqrt{m}}{t_2-t_1}\left(\frac{1}{\sqrt{a-x_2}}-\frac{1}{\sqrt{a-x_1}}\right) \end{aligned}\right\}. \qquad (9)$$

Innerhalb eines Versuches erwiesen sich die Werte von $k_{1\cdot5}$ als genügend konstant. Eine Zusammenstellung der Mittelwerte von $k_{1\cdot5}$ aus Versuchen mit verschiedenen Kohlemengen und bei verschiedenen Temperaturen ist in Tabelle 25 gegeben. Die Übereinstimmung der $k_{1\cdot5}$-Werte für verschiedene Kohlemengen ist verhältnismässig gut. (Bei den 0°-C-Versuchen lässt sie vielleicht etwas zu wünschen übrig; es sei daher nochmals an die schon erwähnten Fehlerquellen durch verzögerte Diffusion erinnert, die durch die Versuchsmethodik bedingt waren.)

Tabelle 25[1]). Mittelwerte der Reaktionskonstanten $k_{1\cdot5}$ bei verschiedenen Temperaturen.

m	$k_{1\cdot5}$ für t =		
	0° C	15° C	24·85° C
1	0·0056	0·045	0.154
	—	—	0·158 (3)
2	0·0064	0·048	—
3	0·0081	0·046 (2)	0·132
	0·0080 (1)	—	0·165 (4)
	—	—	0·156 (5)
4	0·0089	0·046	0·151
	—	—	0·136 (6)
5	—	0·050	—
10	—	—	0·157
Mittel:	0·0074	0·047	0·151

Bei dem Versuche, der Gleichung (9) einen anschaulichen physikalischen Sinn beizulegen, begegnet man gewissen Schwierigkeiten. Die Differentialgleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit, von der man ausgehen muss, lautet:

$$\frac{dx}{m\,dt} = k_{1\cdot5}\left(\frac{a-x}{m}\right)^{3/2}. \tag{10}$$

Zur Vereinfachung sei $\frac{a-x}{m} = y$ gesetzt. Dann wird Gleichung (10) zu:

$$-\frac{dy}{dt} = k_{1\cdot5}\cdot y^{3/2}. \tag{11}$$

[1]) Ausser den sich aus den vorangehenden Tabellen 10 bis 13, 15 bis 18 und 20 bis 23 ergebenden $k_{1\cdot5}$-Werten benutzt Tabelle 25 noch Ergebnisse aus anderen Versuchen, die wegen Raummangels nicht aufgeführt werden konnten. Die entsprechenden Werte sind mit (1) bis (6) bezeichnet.

Kinetisch liesse sich diese Gleichung deuten als eine bimolekulare Reaktion, deren einer Teilnehmer mit einer aktuellen Oberflächenkonzentration y und deren zweiter mit der aktuellen Oberflächenkonzentration $y^{1/2}$, oder diesen Konzentrationen proportionalen Mengen vorhanden wäre.

Als Reaktionsteilnehmer, die in der Konzentration $y^{1/2}$ während des Ablaufes vorliegen, könnte man die Bromäthylaminionen ansehen. Würde also ein Bromäthylaminion mit einem Molekül Bromäthylamin reagieren, so wäre die Geschwindigkeit des Zerfalls nach Gleichung (11) proportional $y^{3/2}$. Jedoch spricht nicht viel zugunsten dieser Erklärung. Eine Hauptschwäche ist die, dass sie auf keinen Fall für den gesamten Ablauf der Reaktion die durch den Versuch tatsächlich erfüllte Gleichung fordert.

Prinzipiell möglich wäre auch die Annahme, dass je ein an einer Kante adsorbiertes Molekül — Kristallstruktur der Kohle vorausgesetzt — mit einem an einer Fläche adsorbierten zusammenstossen müsste, um zu zerfallen.

Es soll indessen diese Annahme nicht weiter verfolgt werden, weil man vielleicht doch von einer bimolekularen Deutung überhaupt abgehen und an einem monomolekularen Zerfall festhalten muss. Man müsste jedoch die gewöhnliche Reaktionskonstante k_1 nicht als wirklich konstant, sondern als veränderlich mit $y^{1/2}$ annehmen. Ein richtiges Bild von einem solchen Verhalten würde man sich vielleicht machen können, wenn etwas über die Energieverteilung, die zwischen den Molekülen einer Adsorptionsschicht herrscht, und über die Abhängigkeit dieser Verteilung von der Oberflächenenergie des Adsorbens bekannt wäre. Hierüber besteht jedoch zur Zeit noch keine verwertbare Theorie.

Es sei noch betont, dass man die Verzögerung des Bromäthylaminzerfalls nicht etwa damit erklären kann, dass man annimmt, nur der in Lösung befindliche Anteil — jeweils nur ein geringer Bruchteil der gesamten Menge des Amins — zerfalle, während der an Kohle adsorbierte Anteil gewissermassen inaktiv und nicht an der Reaktion beteiligt sei. Wie eine Rechnung zeigt, ist nämlich der in Lösung verbleibende Anteil, insbesondere bei den Versuchen mit grossen Kohlemengen, so klein, dass die Reaktion grössenordnungsmässig langsamer verlaufen müsste, als man es tatsächlich beobachtet hat.

4. Temperaturabhängigkeit der Reaktion.

Ungeachtet der vorläufig noch offenen Deutung der Gleichungen (9) und (10) bietet ihre praktische Geltung die Möglichkeit, die Temperaturabhängigkeit der Reaktion zu bestimmen. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante $k_{1\cdot5}$ der Grenzflächenreaktion lässt sich durch die Arrheniussche Gleichung ausdrücken:

$$\ln k_{1\cdot5} = -\frac{A}{T} + B. \qquad (12)$$

Tabelle 26 zeigt, wie diese Gleichung von den in Tabelle 25 verzeichneten Mittelwerten von $k_{1\cdot5}$ erfüllt wird. (Bei der Berechnung wurde den Werten von $k_{1\cdot5}$, die bei 24·85° und 15° C bestimmt sind, ein grösseres Gewicht beigelegt mit Rücksicht auf die grössere Sicherheit dieser Messungen.)

Tabelle 26. Temperaturabhängigkeit des durch Kohle gehemmten Bromäthylaminzerfalls in alkalischer Lösung. $A_k = 10220$. $B_k = 32\cdot47$.

t	T^0	$k_{1\cdot5}$ (beob.)	$k_{1\cdot5}$ (ber.)
0	273	0·0074	0·0072
15	288	0·047	0·048
24·85	297·85	0·151	0·145

Der sogenannte Temperaturkoeffizient pro 10° C Temperaturerhöhung ist zwischen 0° und 10° C gleich 3·5. In Tabelle 27 ist zum Vergleich die Temperaturabhängigkeit der homogenen Reaktion verzeichnet. Die ebenfalls unter Anwendung der Arrheniusschen Gleichung berechneten Daten für A und B wurden der Arbeit von Freundlich und Kroepelin entnommen. Die Temperaturabhängigkeit der durch Kohle gehemmten Reaktion ist etwas kleiner als die der homogenen Reaktion, für die der Temperaturkoeffizient zwischen 0° und 10° C ungefähr 4·9 beträgt [Freundlich und Neumann], d. h. die Reaktion in der Grenzfläche benötigt eine geringere Aktivierungswärme als die homogene Reaktion.

Tabelle 27. Temperaturabhängigkeit des homogenen Bromäthylaminzerfalls in alkalischer Lösung. A = 12480. $B = 38\cdot49$.

t	T^0	k_1 (beob.)	k_1 (ber.)
0	273	0·00075	0·00073
15	288	0·0076	0·0073
24·85	297·65	0·0355	0·033

Dies steht in Zusammenhang mit Erfahrungen, die an gasförmigen Systemen schon gemacht worden sind. Es sei hier auf eine Übersicht über diese Fragen bei HINSHELWOOD[1]) hingewiesen, ebenso auf eine Arbeit von POLANYI[2]). In dieser wird gezeigt, wie man mit der Annahme einer Moleküldeformation die Erscheinung erklären könnte, dass an Grenzflächen die thermische Aktivierungsenergie einer Reaktion oft herabgesetzt ist im Vergleich mit der homogenen Reaktion. Ein Teil der Aktivierungsenergie ist danach nicht thermischer Art, sondern stammt von den Oberflächenvalenzen des Adsorbens her. Dass trotz der verminderten Aktivierungswärme die Reaktion in unserem Falle gehemmt erscheint, mag daran liegen, dass ihre Bildungswärme in Gegenwart der Kohle herabgesetzt ist. Dies erhellt aus der Tatsache, dass ja die Reaktion während ihres Ablaufes gewissermassen gegen die Oberflächenkräfte der Kohle Arbeit leisten muss, um das stärker adsorbierbare Bromäthylamin zugunsten des schwächer adsorbierbaren Dimethylenimins fortzuschaffen. Um diesen Arbeitsbetrag, also die Differenz der Adsorptionswärmen beider Stoffe, ist die Bildungswärme der Reaktion an der Grenzfläche herabgesetzt im Vergleich zu der Bildungswärme der homogenen Reaktion.

Kinetik der durch Kohle beschleunigten Bildung von Bromäthylaminbromhydrat in *HBr*-Lösung.

1. Messmethoden und Versuchsbedingungen.

Es folgt nun die Untersuchung der Gegenreaktion, von der, wie bereits gesagt, erwartet wurde, dass sie an Kohle beschleunigt wird.

Methodisch gestaltete sich die Ausführung dieser Versuche ganz ähnlich wie im Falle der vorangegangenen kinetischen Versuche über die Zerfallsreaktion des Bromäthylamins an Kohle in alkalischer Lösung. Ein Reaktionsgefäss mit Rührvorrichtung befand sich im Thermostaten von der Temperatur $t = 25°$ C (die Verhältnisse wurden nur bei einer Temperatur untersucht, aus Gründen, die noch erörtert werden sollen). In dieses Gefäss kam die Reaktionsmischung: Kohle, Bromwasserstoff- und Iminlösungen bekannter Konzentrationen. Die Reaktion verläuft unter Aufnahme von Bromwasserstoff, konnte also an der Abnahme der Bromionenkonzentration verfolgt werden. Es wurden Proben von je 10 cm³ entnommen, die man sedimentieren liess. 5 cm³ davon wurden, wie üblich, mit einer Pipette, die mit Wattefilter versehen war, zur Titration verwendet.

---

[1]) HINSHELWOOD, Reaktionskinetik gasförmiger Systeme. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1928. [2]) M. POLANYI, Betrachtungen über den Aktivierungsvorgang an Grenzflächen (Z. Elektrochem. **35**, 565. 1929).

Wie FREUNDLICH und NEUMANN fanden, geht die Reaktion zwischen Imin und Bromwasserstoff nach der zweiten Ordnung vor sich, die Geschwindigkeit ist abhängig sowohl von der Bromionenkonzentration, als auch von der Iminkonzentration [siehe die Reaktionsgleichung (2), S. 323]. Ein allgemeines Bild von Reaktionsverlauf mit und ohne Zusatz von Kohle geben die drei Versuchsreihen der Tabelle 28.

Tabelle 28. Übersicht über die Reaktionen von Bromwasserstoff mit Kohle, Bromwasserstoff mit Imin, Bromwasserstoff mit Imin und Kohle. t = 25° C. $a = 0{\cdot}0764$. $b = 0{\cdot}0250$. $m = 4$ g.

HBr + Kohle		*HBr* + Imin		*HBr* + Kohle + Imin	
t	$a-x$	t	$a-x$	t	$a-x$
0	0·0764	0	0·0764	0	0·0764
52	0·06528	22	0·0764	39	0·06272
249	0·06448	1079	0·0720	1111	0·0375
1416	0·06372	1475	0·0712	1401	0·0369
4355	0·06156	2596	0·0673	2574	0·0350
5862	0·06152	5542	0·0629	5520	0·0350 ? [1])
7350	0·05992	7014	0·0600	7046	0·0341 ?
8730	0·05952	8421	0·0587	8499	0·0343 ?
10067	0·05816	9899	0·0585	9808	0·0343 ?

In diesen sind die jeweils zur Zeit t vorhandenen Konzentrationen an Bromionen $a-x$ einander gegenübergestellt, die unter drei verschiedenen Versuchsbedingungen erhalten wurden, wobei man die Anfangskonzentrationen an Bromion in allen Fällen gleich gross gewählt hatte. Die Bezeichnungen der Tabelle sind aus dem Vorhergehenden bereits bekannt bis auf b, das die anfängliche Konzentration an Dimethylenimin bezeichnet. Die erste Rubrik enthält einen Blindversuch, der lediglich prüfen sollte, ob Bromwasserstoff an Kohle für sich allein beständig ist. Dies ist ersichtlich nicht der Fall, denn nach dem ersten Abfall der Konzentration nach 52 Minuten, der grösstenteils auf Adsorption des Bromwasserstoffs an Kohle zurückzuführen ist, ist mit fortschreitender Zeit eine weitere, langsame Konzentrationsabnahme zu bemerken, die auch nach längerer Zeit nicht zum Stillstand kommt (worauf dieses zurückzuführen ist, wurde bisher noch nicht näher untersucht). Diese Tatsache müsste bei einer sich etwa herausstellenden katalytischen Wirksamkeit der Kohle auf die Reaktion zwischen Dimethylenimin und Bromwasserstoff berücksichtigt werden, da ja das Fortschreiten dieser Reaktion ebenfalls nur an der weiteren Abnahme der Bromionenkonzentration verfolgt werden kann.

Die beiden folgenden Rubriken der Tabelle 28 enthalten einen Versuch, der mit Dimethylenimin und Bromwasserstoff, und einen zweiten, der ausserdem mit einem Zusatz von Kohle ausgeführt wurde. Die Anfangskonzentrationen an Imin

[1]) Es erscheint vielleicht merkwürdig, dass eine grössere Menge *HBr* verschwunden ist, als der Menge des zugefügten Imins entspricht. Dies ist wohl mit der Unbeständigkeit des *HBr* an Kohle zu erklären.

und Bromwasserstoff, auf ein Volumen von 100 cm³ bezogen, waren in beiden Fällen gleich. Betrachtet man in dem Versuch mit Kohle (Rubrik 3) die gefundene Bromionenkonzentration nach 39 Minuten als den Anfangswert der Reaktion — indem die bis zu diesem Zeitpunkt vorliegende Konzentrationsabnahme lediglich als durch Adsorption verursacht angenommen wird —, so erkennt man, dass eine der Gesamtkonzentration an Imin (0·0250 norm.) entsprechende Menge Bromion zum grössten Teil nach 1111 Minuten, praktisch vollständig nach 1400 Minuten verbraucht ist. Hierbei ist nicht berücksichtigt, dass das Imin ausserdem in einer Nebenreaktion verbraucht, und somit der Einwirkung des Bromwasserstoffs entzogen wird. FREUNDLICH und NEUMANN sowie FREUNDLICH und KROEPELIN konnten nämlich zeigen, dass zwei Moleküle Imin in einer Nebenreaktion miteinander reagieren. In Wahrheit wird also die Reaktion schon beendet sein, bevor ein der ursprünglichen Menge Imin äquivalenter Betrag an Bromionen aus der Reaktionslösung verschwunden ist.

Betrachtet man die Konzentration des Bromwasserstoffs nach 1475 Minuten im Versuch ohne Kohle, so sieht man, dass eine unverhältnismässig geringe Konzentrationsabnahme zu verzeichnen ist. Erst nach viel längerer Zeit (8421 Minuten) scheint dieser Versuch sein Ende erreicht zu haben, und zwar bei einer höheren Bromionenkonzentration, als dem völligen Verbrauch des Imins entsprechen würde. Aus diesem Versuch lässt sich die Wirkung der Nebenreaktion auch zahlenmässig ungefähr angeben: Wäre hier wirklich das vorhandene Imin vollständig in der Reaktion mit dem Bromwasserstoff verbraucht worden, so hätte zum Schluss die Bromionenkonzentration ungefähr 0·0514 norm. betragen müssen. Sie ist jedoch grösser, nämlich 0·0585 norm., d. h. ungefähr 28% der ursprünglich vorhandenen Menge Imin haben in der Nebenreaktion miteinander reagiert.

Wie man aus Tabelle 28 ersehen konnte, erfolgt in Gegenwart von Kohle die Abnahme der Bromionenkonzentration in einer Mischung von Bromwasserstoff und Dimethylenimin schneller als ohne Kohle, und auch bedeutend schneller als in dem Blindversuch mit Kohle und ohne Imin, so dass man wohl den dort auftretenden Effekt seiner Geringfügigkeit wegen gegenüber dem hier eigentlich interessierenden Phänomen vernachlässigen darf. Der Beweis jedoch, dass wirklich eine Bildung von Bromäthylamin auch an Kohle erfolgt, ist nicht ganz einfach zu erbringen, da das Bromäthylamin wenig charakteristische Eigenschaften besitzt. Es wurde ein ähnlicher Weg eingeschlagen, wie ihn FREUNDLICH und NEUMANN für den Beweis der Bildung des Bromäthylamins in der homogenen Reaktion seinerzeit benutzt hatten. Man kann so vorgehen, dass man das vermeintliche Bromäthylamin sich an der Kohle bilden lässt, die Lösung sodann alkalisch macht und nunmehr wiederum die Rückverwandlung in das Dimethylenimin messend verfolgt. Erfolgt dieser Vorgang mit derselben Geschwindigkeit wie z. B. bei den Versuchen der Tabellen 10 bis 13, so wäre die tatsächliche Bildung des Bromäthylamins an der Kohle sehr wahrscheinlich.

Ein solcher Versuch wurde in der Tat folgendermassen ausgeführt: 40 cm³ 0·0475 norm. Dimethyleniminlösung, 30 cm³ 0·1400 norm. Bromwasserstofflösung, und 4 g Kohle wurden etwa 50 Stunden bei 25° C gehalten. Nach dieser Zeit wurden hierzu 10 cm³ Wasser und 20 cm³ 1 norm. Natronlauge gegeben. Sodann wurde die Rückverwandlung des während der 50 Stunden vermutlich gebildeten Bromäthylamins in Dimethylenimin und Bromwasserstoff verfolgt. Das Resultat zeigt

Tabelle 29. Beweis für die Bildung des Bromäthylamins aus Dimethylenimin und Bromwasserstoff an Kohle. t = 25° C. $a = 0{\cdot}0420$. $b = 0{\cdot}0190$. $(NaOH)_0 = 0{\cdot}2000$. $m = 4$ g.

t	(Br')	x	$x_\infty - x$	$k_{1\cdot5}$
0	0·02560	—	0·01384	—
1·83	0·02576	0·00016	0·01368	(0·108)
11·1	0·02640	0·00080	0·01304	(0·092)
36·7	0·02884	0·00324	0·01060	0·136
81·7	0·03244	0·00684	0·00700	0·168
130·1	0·03504	0·00944	0·00440	(0·200)
182·7	0·03552	0·00992	0·00392	0·164
∞	0·03944	0·01384	—	—

Mittel $k_{1\cdot5} = 0{\cdot}156$

a ist die Konzentration des anfänglich vorhandenen Bromwasserstoffs (nach vollständiger Rückumwandlung des gebildeten Bromäthylamins in Dimethylenimin hätte sich diese Konzentration a wiederfinden müssen), b ist die Konzentration des zu Beginn des Versuchs zugefügten Dimethylenimins[1]). (Ginge die Bildung des Bromäthylamins quantitativ vor sich und würde nicht ein Teil des Dimethylenimins in der erwähnten Nebenreaktion verbraucht, so gäbe b die Gesamtmenge des gebildeten Bromäthylamins an.) (Br') gibt die durch Titration bestimmte Bromionenkonzentration an; der Wert für $t = 0$ wurde durch lineare Extrapolation gefunden, der für $t = \infty$ wurde, wie üblich, aus einer 20 Minuten lang zum Sieden erhitzten Probe erhalten. x bedeutet die zur Zeit t gebildete Menge Dimethylenimin, $x_\infty - x$ demnach die jeweilige Bromäthylaminkonzentration. Sie entspricht der in der Formel (9) S. 341 vorkommenden Grösse $(a - x)$. Nach dieser Formel (9) wurde der Versuch berechnet. Der Mittelwert von $k_{1\cdot5} = 0{\cdot}156$ stimmt leidlich mit dem von der Theorie geforderten Wert von $k_{1\cdot5} = 0{\cdot}145$ überein, der sich für die Temperatur t = 25° C nach Tabelle 26 berechnen lässt, besonders wenn man berücksichtigt, dass die Nebenreaktion sich auch hier wieder störend bemerkbar macht, was im folgenden näher ausgeführt sei: Der Wert $b = 0{\cdot}0190$, der bei Nichteintreten der Nebenreaktion zu erwartende Gesamtwert an gebildetem Bromäthylamin, ist von dem tatsächlich gefundenen Wert $x_\infty = 0{\cdot}01384$ weit entfernt. Es ist dies wohl wieder auf die oben erwähnte Nebenreaktion zurückzuführen. Die Abweichung ist rund 27%, also von dem Wert, der ohne Kohle beobachtet wird (28%), wenig verschieden. Allerdings darf auf diese Übereinstimmung zunächst wenig Wert gelegt werden, da die Versuchszeiten sehr verschieden sind: Ohne Kohle etwa 7000 bis 8000 Minuten, mit Kohle nur etwa 200 Minuten. Andererseits weiss man auch nicht, ob nicht die Nebenreaktion gleichfalls durch Kohle beeinflusst wird.

Unbeschadet dieser Umstände jedoch kann der Beweis für die tatsächliche Bildung des Bromäthylamins an der Kohle als geglückt angesehen werden.

---

[1]) Die Konzentrationen a und b folgen aus den Mengenangaben im Test, wenn man berücksichtigt, dass das ursprüngliche Volumen von 70 auf 100 cm³ aufgefüllt wurde.

2. Versuchsergebnisse.

Nach der eingehenden kritischen Betrachtung sei nunmehr erneut die Frage der Kinetik der Bromäthylaminbildung besprochen. Fig. 5 und Tabelle 30 geben zwei Versuche wieder, die in ihrer Gegenüberstellung ein anschauliches Bild von der reaktionsbeschleunigenden Wirkung der Kohle geben. In der Fig. 5 bedeutet die Abszisse die Zeit t in Minuten, die Ordinate den Umsatz in Prozent der theoretisch zu erwartenden Menge Bromäthylamin, wenn von der Nebenreaktion abgesehen wird. Zur Darstellung wurden zwei einigermassen vergleichbare Versuche ausgewählt, d. h. solche, deren Anfangskonzentrationen an Bromwasserstoff und Dimethylenimin sich nicht stark voneinander unterschieden. Es bedeutet in der Tabelle 30: a die Bromwasserstoffkonzentration, b die Iminkonzentration, m die Kohlemenge in Gramm. Der deutlich schnellere Verlauf der in Gegenwart von Kohle sich abspielenden Reaktion ist ohne weiteres ersichtlich.

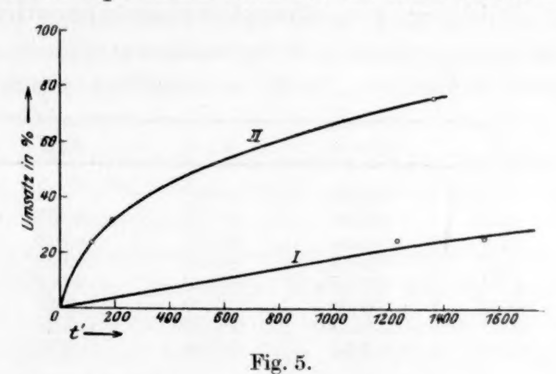


Fig. 5.

Tabelle 30. Bildung von Bromäthylamin aus Dimethylenimin und Bromwasserstoff im homogenen System und bei Zusatz von Kohle.

	I. Ohne Kohle $a = 0{\cdot}700$ $b = 0{\cdot}272$	II. Mit Kohle $a = 0{\cdot}0617$ $b = 0{\cdot}0257$ $m = 4$ g
Zeit in Min.	Umsatz in Proz.	Umsatz in Proz.
0	0	0
112	—	23·7
193	—	31·5
1232	24·6	—
1363	—	76·1
1550	25·4	—
2676	40·5	—

Bezüglich der Ordnung der Reaktion sei folgendes bemerkt. Die Reaktionsgeschwindigkeit bimolekularer Reaktionen zwischen zwei Reaktionsteilnehmern A und B ist gegeben durch die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k_{AB}(a-x)\cdot(b-x), \qquad (13)$$

wenn a und b die Anfangskonzentrationen der beiden Reagenten A und B sind. Integriert lautet die Gleichung bekanntlich:

$$\left\{\begin{aligned} k_{AB} &= \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \\ k_{AB} &= \frac{1}{(t_2-t_1)(a-b)} \ln \frac{(b-x_1)(a-x_2)}{(a-x_1)(b-x_2)} \end{aligned}\right\}. \qquad (14)$$

Tabelle 31. Bildung von Bromäthylaminbromhydrat aus Dimethylenbromhydrat in bromwasserstoffsaurer Lösung (homogene Reaktion). t = 25° C. $a = 0{\cdot}0482$. $b = 0{\cdot}0213$. $m = 0$ g.

t	$a-x$	$b-x$	k_{AB}
0	0·0482	0·0213	—
1211	0·0450	0·0181	0·0029
1478	0·0446	0·0177	0·0028
2656	0·0419	0·0150	0·0030
4101	0·0397	0·0128	0·0029
7062	0·0369	0·0100	0·0026
8467	0·0359	0·0090	0·0026
10016	0·0357	0·0088	(0·0022)
			Mittel 0·0028

Tabelle 32. Beschleunigung der Bromäthylaminbildung durch Kohle. t = 25° C. $a = 0{\cdot}0700$. $b = 0{\cdot}0350$. $m = 4$ g.

t	c_{Br}	x	$a-x$	$b-x$	k_{AB}
0	0·0567	—	0·0700	0·0350	—
33	0·0548	0·0019	0·0681	0·0331	0·025
91	0·0514	0·0043	0·0657	0·0307	0·022
167	0·0474	0·0093	0·0617	0·0257	0·032
279	0·0413	0·0154	0·0546	0·0196	0·029
360	0·0393	0·0174	0·0526	0·0176	0·032
1530	0·0278	0·0289	0·0411	0·0061	0·023
					Mittel $k_{AB} = 0{\cdot}027$

Tabelle 33. t = 25° C. $a = 0{\cdot}0600$. $b = 0{\cdot}03181$. $m = 5{\cdot}7$ g.

t	c_{Br}	x	$a-x$	$b-x$	k_{AB}
0	0·04313	—	0·06000	0·03181	—
102	0·03828	0·00485	0·05515	0·02696	0·029
197	0·03376	0·00937	0·05063	0·02244	0·033
257	0·03184	0·01129	0·04871	0·02052	0·032
325	0·02928	0·01385	0·04615	0·01796	0·034
396	0·02844	0·01469	0·04531	0·01712	0·031
1451	0·02260	0·02053	0·03947	0·01128	(0·015)

Mittel $k_{AB} = 0{\cdot}032$

Die Tabellen 31, 32, 33 geben nach dieser Formel ausgerechnete Versuche wieder. Der Mittelwert der Tabelle 31, die einen Versuch ohne Kohle wiedergibt, $k_{AB} = 0{\cdot}0028$, stimmt mit den von FREUNDLICH und NEUMANN bestimmten Werten von $k_{AB} = 0{\cdot}0025$ leidlich überein. Der wirkliche Wert der Reaktionskonstanten kann, wie von diesen Autoren gezeigt wurde, wegen der Nebenreaktion nur schätzungsweise ermittelt werden durch Angabe der Grenzen, deren untere die hier angegebene Zahl darstellt. Die Werte für k_{AB}, die sich aus den Tabellen 32 und 33 für Versuche mit 4 g bzw. 5,7 g Kohle ergeben, sind um eine Zehnerpotenz grösser als die der homogenen Reaktion in Tabelle 31, was einen brauchbaren Massstab für die Beschleunigung der Reaktion durch die Kohle abgibt, um so mehr, als die Grössen einigermassen konstant sind.

Es darf zwar keineswegs ausser acht gelassen werden, dass die Adsorptionsverhältnisse hier längst nicht so günstig liegen wie bei dem hemmenden Einfluss der Kohle auf den Zerfall des Bromäthylamins. Dort konnte mit vollständiger Adsorption gerechnet werden. Hier ist das nicht ohne weiteres statthaft, und man muss, wenn man aus dem Gelten der Reaktionsgleichung zweiter Ordnung schliessen will, dass diese Reaktionsgleichung auch wirklich für den an der Oberfläche verlaufenden Vorgang gilt, annehmen, dass die Oberflächenkonzentrationen den Volumkonzentrationen proportional sind. Diese Annahme ist hier aber gar nicht so gezwungen, weil tatsächlich der Adsorptionsexponent des Dimethyleniminbromhydrates ziemlich gross ist, $^1/_n = 0{\cdot}718$[1]).

Das merkwürdig gute Gelten der Reaktionsgleichung zweiter Ordnung auch bei Gegenwart von Kohle bleibt freilich etwas über-

[1]) Allerdings ist der Adsorptionsexponent des zweiten Reaktionsteilnehmers, der Bromwasserstoffsäure, erheblich kleiner: Es wurde gefunden bei t = 25° C $\alpha = 0{\cdot}545$, $^1/_n = 0{\cdot}208$ bei 1 g Kohle in 100 cm³ Flüssigkeit.

raschend, wenn man noch bedenkt, dass man über die wirklich in der Grenzfläche vorhandene Konzentration an Dimethyleniminbromhydrat wenig sicher ist: Einmal muss man an eine Verdrängung durch das sich im Laufe der Zeit bildende Bromäthylaminsalz denken, ferner an eine mögliche Störung durch die Nebenreaktion. Erst bei der etwaigen gründlicheren Untersuchung dieses Vorganges erschiene es lohnend, auch die Temperaturabhängigkeit zu untersuchen.

Versuche über ein Gleichgewicht Bromäthylamin—Dimethyleniminbromhydrat an Kohle.

Obwohl aus Tabelle 29 hervorgeht, dass man auch an Kohle mit der störenden Nebenreaktion zu rechnen hat, die bekanntlich in neutraler Lösung die Messung der wirklichen Gleichgewichtskonstanten verhindert, wurden doch einige orientierende Versuche über ein Gleichgewicht zwischen Amin und Iminbromhydrat unternommen, die jedenfalls deutlich für die Beeinflussung des Gleichgewichts durch die Kohle in der vermuteten Richtung sprachen. Freundlich und Neumann hatten schon den Zerfall des Bromäthylamins, das durch Zugeben von äquivalenter Menge $NaOH$ aus seinem Bromhydrat in Freiheit gesetzt war, verfolgt und gefunden, dass die Reaktionskonstante k_1 einen fallenden Gang mit Fortschreiten der Reaktion zeigt, wofür Freundlich und Krestovnikoff[1]) beim analogen Zerfall des ε-Chloramylamins bereits die Erklärung gegeben hatten. Die Ergebnisse dieses Versuches befanden sich mit denen des nachstehenden im wesentlichen in Übereinstimmung: Eine 0·02008 norm. Bromäthylaminbromhydratlösung wurde mit einer äquivalenten Menge $NaOH$ in 100 cm³ Flüssigkeit bei 25° C gehalten. In 1348 Minuten hatten sich rund 90% des Bromäthylamins zersetzt, die Reaktionskonstante k_1 fiel von 0·023 auf 0·002. Für die Gegenreaktion im homogenen System liegt ebenfalls ein Versuch von Freundlich und Neumann vor, der das für die vorliegende Betrachtung wesentliche Ergebnis hatte, dass in einer mit äquivalenter Menge HBr versetzten Dimethyleniminlösung von der Konzentration 0·02437 die Bromionenkonzentration um etwa 10% im Verlaufe von 9983 Minuten abnahm, wenn man die Lösung bei 25° C sich selbst überliess.

In einem Gegensatz zu diesen Versuchen stehen die folgenden, in Gegenwart von Kohle ausgeführten, Tabellen 34 und 35. Tabelle 34 zeigt den Zerfall einer 0·01910 norm. Bromäthylaminlösung (das Amin

[1]) Freundlich und Krestovnikoff, loc. cit.

wurde aus seinem Bromhydrat in Freiheit gesetzt), die Kohlemenge betrug 4 g, die Temperatur 25° C. Ausführung und Berechnung des Versuches sind aus dem Vorhergehenden verständlich. Die Konstante $k_{1\cdot 5}$ sinkt von 0·145 auf 0·068. Nach 173 Minuten wird ein Endzustand erreicht, der bei etwa 63% Umwandlung liegt (auf Zusatz von überschüssigem Alkali geht die Reaktion quantitativ zu Ende). In homogener Lösung lag der Endzustand bei etwa 90%. Eine Messung der Gegenreaktion in neutraler Lösung bei Gegenwart von Kohle findet sich in Tabelle 35, bei der umgekehrt von einer Dimethyleniminbromhydratlösung ausgegangen wurde. Hier ist nach 30240 Minuten die Reaktion mit rund 36% gebildetem Bromäthylamin zum Stillstand gekommen, während in homogener Lösung dies schon bei etwa 10% der Fall ist. Die Konstante k_2 sinkt hier von 0·0085 auf 0·0008. Die Gleichgewichtskonstante etwa aus den Daten dieser Versuche zu berechnen, ist — abgesehen von der Nebenreaktion — solange nicht möglich, als noch nicht bekannt ist, in welcher Weise der Einfluss der Kohle besonders in der letzten Reaktion zu berücksichtigen ist.

Der Vergleich dieser Versuche mit den im homogenen System ausgeführten lehrt einwandfrei, dass, wenn man auch nicht etwa von einem Gleichgewichte sprechen darf, jedenfalls die Beständigkeiten der beiden Stoffe Bromäthylamin und Dimethyleniminbromhydrat stark in dem Sinne beeinflusst sind, dass an Kohle der erste Stoff beständiger und der zweite unbeständiger wird, wie dies auch aus dem Vergleich der Adsorptionsisothermen und aus den gesamten vorangehenden Versuchen zur Kinetik vorauszusehen war.

Tabelle 34. Verhalten einer Bromäthylaminlösung an Kohle (Versuch über das Gleichgewicht Amin $\rightleftarrows$ Iminbromhydrat).
t = 25° C. $m = 4$ g. $a = 0{\cdot}01910$. $q = 99\%$.

t	$a+x$	x	$a-x$	$k_{1\cdot 5}$
0	0·01910	—	0·01910	—
19·0	0·02232	0·00322	0·01588	0·145
34·6	0·02532	0·00622	0·01288	0·192
60·3	0·02720	0·00810	0·01100	0·152
125	0·02996	0·01086	0·00824	0·120
173	0·03112	0·01202	0·00708	(0·108)
219	0·03112	0·01202	0·00708	(0·085)
274	0·03112	0·01202	0·00708	(0·068)
Mit überschüssigem Alkali zersetzt zur Bestimmung des Endwertes	0·03820	0·01910	—	—

Tabelle 35. Verhalten einer neutralen Lösung von Dimethyleniminbromhydrat an Kohle (Versuch über das Gleichgewicht Bromäthylamin ⇄ Dimethyleniminbromhydrat).
t = 25° C. $a = 0{\cdot}0234$. $b = 0{\cdot}0234$. $m = 4$ g.

t	c_{Br}	x	$a-x$	k_2
0	0·0197	—	0·0234	—
30	0·0181	0·0016	0·0218	(0·107)
1315	0·0149	0·0048	0·0186	0·0085
2672	0·0134	0·0063	0·0171	0·0059
4217	0·0129	0·0068	0·0166	0·0042
5440	0·0082 ?	—	—	—
30240	0·0113	0·0084	0·0150	0·0008

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Adsorption von Bromäthylamin, Dimethylenimin, Bromäthylaminbromhydrat, Dimethyleniminbromhydrat (der beiden letzteren bei zwei verschiedenen Temperaturen) an Blutkohle gemessen. Bromäthylamin wird stärker als Dimethylenimin, Bromäthylaminbromhydrat stärker als Dimethyleniminbromhydrat adsorbiert. Die Adsorbierbarkeit der freien Basen ist bedeutend stärker als die ihrer Bromhydrate.

2. Unter Benutzung des Gibbsschen Satzes wurde auf Grund der verschiedenen Adsorbierbarkeiten des Bromäthylamins und des Dimethylenimins eine Hemmung der Reaktion Bromäthylamin = Dimethylenimin + Bromwasserstoff in alkalischer kohlehaltiger Lösung gegenüber der homogenen Reaktion vorausgesagt und experimentell bestätigt.

3. Während diese Reaktion in homogener Lösung monomolekular verläuft, ist dies an der Kohleoberfläche nicht der Fall. Die Adsorption ist so stark, dass man sie als praktisch vollständig ansehen und mit den Oberflächenkonzentrationen der Stoffe rechnen kann. Es lässt sich dann der Verlauf der Reaktion durch die empirische Gleichung:

$$\left\{\begin{aligned} \frac{dx}{m\,dt} &= k_{1\cdot 5}\left(\frac{a-x}{m}\right)^{3/2} \\ k_{1\cdot 5} &= \frac{2\cdot\sqrt{m}}{t}\left(\frac{1}{\sqrt{a-x}}-\frac{1}{\sqrt{a}}\right) \\ k_{1\cdot 5} &= \frac{2\cdot\sqrt{m}}{t_2-t_1}\left(\frac{1}{\sqrt{a-x_2}}-\frac{1}{\sqrt{a-x_1}}\right) \end{aligned}\right\}$$

darstellen. In ihr bedeuten x die zur Zeit t umgesetzte Menge, a die Anfangsmenge Bromäthylamin, m die verwendete Menge Kohle in 100 cm³ Flüssigkeit, $k_{1\cdot5}$ die Reaktionskonstante.

4. Die Temperaturabhängigkeit dieser Reaktion lässt sich durch die ARRHENIUSsche Gleichung ausdrücken. Deren Konstanten betragen $A_k = 10220$, $B_k = 32{\cdot}47$, während bei der homogenen Reaktion $A = 12480$, $B = 38{\cdot}49$ ist. Der Temperaturkoeffizient beträgt zwischen 0° und 10° C 3·5 für die heterogene Reaktion, gegen 4·9 für die homogene Reaktion.

5. Für die Gegenreaktion in bromwasserstoffsaurer Lösung, die Rückverwandlung des Dimethyleniminbromhydrates in Bromäthylaminbromhydrat lässt die verschiedene Adsorbierbarkeit von Anfangs- und Endprodukt eine Beschleunigung an der Kohleoberfläche gegenüber der homogenen Reaktion erwarten. Diese war in der Tat in ausgeprägtem Masse vorhanden.

6. Der Reaktionsverlauf der letztgenannten Reaktion war auch an der Kohle wie in homogener Lösung zweiter Ordnung.

7. Das Gleichgewicht zwischen Bromäthylamin und Dimethyleniminbromhydrat in neutraler Lösung lässt sich infolge einer störenden Nebenreaktion — ähnlich wie in homogener Lösung — nicht sicher bestimmen. Immerhin ergibt sich, dass bei Gegenwart der Kohle die Dimethyleniminbildung schon bei etwa 63 % stehen bleibt, während sie in homogener neutraler Lösung bis 90 % geht. Umgekehrt schreitet die Bromäthylaminbildung bei Anwesenheit von Kohle bis 36 % fort gegen nur 10 % in homogener Lösung. Es ist also, wie theoretisch zu erwarten war, die Beständigkeit des Bromäthylamins an Kohle im Vergleich zu der in homogener Lösung, deutlich erhöht, die des Dimethyleniminbromhydrates herabgesetzt.

Temperaturmessungen an arbeitenden Elektroden. III.

Von

B. Bružs.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 30. 12. 29.)

Die Temperatureffekte an arbeitenden Elektroden können als Peltier-Wärme bzw. als latente Wärme der Elektrodenprozesse aufgefasst werden, und die Messung der Effekte erlaubt die Entropie von Ionen zu bestimmen.

Historisches und Theoretisches.

Erst nach Abschluss der vorliegenden Arbeit und Durchsicht der älteren Literatur bemerkte ich, dass den vorliegenden analoge Messungen bereits vor 50 Jahren gemacht sind. Bouty[1]) ist scheinbar der erste gewesen, der den Peltier-Effekt an der Grenze Metall—Elektrolyt dadurch zu bestimmen suchte, dass er ein metallplattiertes Thermometer als Elektrode benutzte. Der Peltier-Effekt an der Grenze Metall—Elektrolyt ist dann weiter von Jahn[2]) so gemessen worden, dass eine Elektrode eines galvanischen Elements in ein Calorimeter gebracht wurde. Die teilweise sogar qualitativ von Bouty verschiedenen Resultate ($Cd^{++} \rightarrow Cd$, positiver Effekt bei Jahn) wurden dann von Gill[3]) mit Hilfe eines über der Elektrode befestigten Kupferdrahtwiderstandsthermometers nachgeprüft. Andererseits hat Gockel[4]) den inversen Seebeck-Effekt gemessen, indem er zwei gleiche Elektroden auf verschiedener Temperatur hielt und die EMK des Elements bestimmte $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)$. Wenn auch die einzelnen Resultate und ihre Interpretation untereinander nicht übereinstimmen, so können folgende Tatsachen wohl schon damals als gesichert gelten.

Die latente Wärme eines Elektrodenprozesses manifestiert sich an der Grenze Elektrode—Elektrolyt.

Sie ist, gleich der Peltier-Wärme, der Stromintensität proportional, und kann als Peltier-Wärme aufgefasst werden.

---

[1]) Bouty, J. Physique 8, 289, 341. 1879. **9**, 306. 1880. C. r. **89**, 146. 1879. **90**, 987. **92**, 868. [2]) Jahn, Wied. Ann. **34**, 755. 1888. Vgl. auch Chrustschoff und Sitnikoff, C. r. **108**, 937. 1889. [3]) Gill, Wied. Ann. **40**, 115. 1890. [4]) Gockel, Wied. Ann. **24**, 618. 1885. **40**, 450. 1890.

Der Temperaturkoeffizient eines galvanischen Elements ist der algebraischen Summe der Temperaturkoeffizienten der einzelnen Elektrodenprozesse gleich (HELMHOLTZ) und kann als SEEBECK-Effekt aufgefasst werden.

Der SEEBECK-Effekt $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)$ ist mit der PELTIER-Wärme (P) durch die Gleichung $P = n\mathfrak{F}T\frac{\partial E}{\partial T}$ verbunden (W. THOMSON).

In allen untersuchten Fällen, ausser $Ag \mid AgNO_3$ (und Ni?), wird Wärme an der Kathode absorbiert (PELTIER-Effekt), und der Thermostrom fliesst an der heissen Stelle vom Elektrolyten zur Elektrode (SEEBECK-Effekt).

Verminderung der Konzentration des Elektrolyten ruft Verminderung des Effekts herbei (bei Ag nicht untersucht).

Die eminente Bedeutung der Temperaturkoeffizienten der EMK hat dann OSTWALD[1]) hervorgehoben. Die von ihm aufgestellte Tabelle stimmt in den Hauptzügen mit den oben erwähnten Messungen überein und soll weiter mit den in dieser Arbeit erhaltenen Resultaten verglichen werden.

Auf Grund der neuesten Messungen der Wärmetönungen und der Änderungen der freien Energie haben in letzter Zeit LATIMER und BUFFINGTON[2]) eine Tabelle der relativen Ionenentropien aufgestellt. Da aber die Entropien der entsprechenden Metalle, dank den Arbeiten von LEWIS[3]) und Mitarbeitern, genau bekannt sind, ist, abgesehen von einer Konstanten (S_{H^+}), die Entropieänderung der einzelnen Elektrodenprozesse (ΔS) auch theoretisch gegeben. Da $\Delta S = n\mathfrak{F}\frac{\partial E}{\partial T}$, lassen sich auch diese Daten zum Vergleich heranziehen, was weiter geschehen soll. In der Arbeit von LATIMER und BUFFINGTON sind auch überzeugende Beispiele der hervorragenden praktischen Bedeutung solcher Daten gegeben.

Experimentelles.

Die in dieser Reihe von Mitteilungen angewandte Methode der thermoelektrischen Messung des PELTIER-Effekts nutzt die charakteristische Eigenschaft des Effekts aus, dass die Wärmeentwicklung bzw.

---

1) OSTWALD, Lehrbuch der allgemeinen Chemie II, 1, 957. 1910. 2) LATIMER und BUFFINGTON, J. Amer. Chem. Soc. 48, 2297. 1926. Vgl. auch LATIMER und KASPER, J. Amer. Chem. Soc. 51, 2293. 1929. 3) LEWIS und GIBSON, Thermodynamik. Wien 1927.

Aufnahme streng an der Elektrode lokalisiert ist. Sie hat den Vorzug, dass die Kompensation der Temperaturschwankungen des Elektrolyten durch die anderen Lötstellen der Thermobatterie Messungen bis an die Grenze der Definiertheit der Temperaturhomogenität eines Systems erlauben (etwa 10^{-6} Grad).

Die schnelle Einstellung des Effekts und die scheinbare Unabhängigkeit vom Rühren und von der Wärmeleitfähigkeit des Elektrolyts hat seine Ursache darin, dass die auf den Elektroden entwickelte Wärme von der Thermobatterie schneller verbraucht wird, als durch Wärmeleitung in den Elektrolyten.

Die Versuchsanordnung blieb dieselbe wie in der vorangehenden Mitteilung. Von den beiden auf der Thermobatterie liegenden Elektroden wurde gewöhnlich nur eine mit Strom belastet (Elektrode I), wir wollen sie weiter „Thermometerelektrode" nennen, im Anschluss an die Bezeichnung, die Ostwald für Boutys Apparat prägte. Als freie Elektrode diente bei den hier zu beschreibenden Versuchen über den Effekt an der Grenze Metall—Metallsalzlösung, immer das entsprechende Metall.

Da in allen Versuchen keine Veränderlichkeit mit der Zeit vorhanden war, so wurden die Resultate folgendermassen berechnet. Die Thermometerelektrode wurde 5 Minuten lang mit konstantem Strom belastet und der Galvanometerausschlag jede $^1/_2$ Minute abgelesen. Das Mittel über die acht letzten Ablesungen wurde dann gegen die Stromstärke aufgetragen (Figur). Die lineare Abhängigkeit von der Stromstärke war bei höheren Stromdichten nicht mehr ganz streng, was ihre Hauptursache im Auswachsen von Metallkristallen hat, mit einem damit verbundenen Dekrement des Effekts. Darum wurde beim Berechnen des Peltier-Effekts den bei niedrigeren Stromstärken erhaltenen Resultaten der Vorzug gegeben. Der Kathodeneffekt wurde als Grundlage der Messungen angenommen, weil parallel gemachte Anodenversuche bei vielen Metallen bei höheren Stromdichten ein zu starkes Anwachsen des Effekts mit der Stromstärke zeigten. Eine Mitabscheidung des Sauerstoffs in oxydischer Form wird dafür verantwortlich sein. In allen Versuchen wurde auch der Effekt an Elektrode II (der anderen Thermometerelektrode) erzeugt. Die Resultate stimmen gut mit Elektrode I überein, nur bei höheren Stromdichten wichen beide Kurven voneinander in verdünnten Lösungen ab, was durch ungleichartigen Einfluss der Joule-Wärme zu deuten war, denn die freie Elektrode befand sich der Thermometer-

elektrode II gegenüber. Verdoppelte Effekte wurden erhalten, wenn Elektrode I als Kathode und Elektrode II als Anode dienten; natürlich waren auch hier bei höheren Stromdichten die Effekte durch Sauerstoffwirkung zuweilen verstärkt.

Die hier beschriebenen Nebeneffekte sind ihrer Natur nach aufgeklärt und werden sich bei zukünftigen präzisen Messungen korrigieren lassen, besonders da sie bei kleineren Stromdichten auch selbst nur eine minimale Rolle spielen. Die Aufgabe dieser Arbeit war nicht, ihnen weiter nachzugehen, sondern zuerst an möglichst verschiedenartigem Material die Grösse der Effekte in Abhängigkeit vom Metall und der Konzentration des Elektrolyten kennenzulernen. Schon diese vorläufigen Messungen erreichen den Grad der Genauigkeit, der mit anderen Methoden erzielt ist.

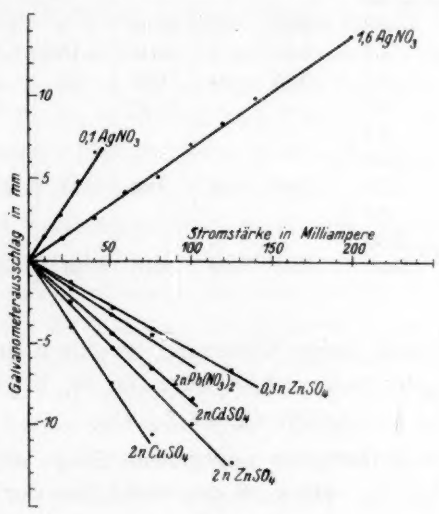


Fig. 1.

Der Effekt an der Grenze Metall—Elektrolyt.

Es wurden sechs verschiedene Elektroden untersucht: *Cu*, *Zn* und *Cd* in Sulfatlösungen, *Ag*, *Pb* und *Bi* in Nitratlösungen. Die der Hydrolyse unterliegenden *Pb*- und *Bi*-Lösungen wurden zur Aufhebung der Hydrolyse mit HNO_3 angesäuert. In Übereinstimmung mit älteren Messungen war die Abscheidung des Metallions in allen Fällen ausser *Ag* mit einer Abkühlung der Elektrode verbunden. Die erhaltenen Resultate gibt die folgende Tabelle:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Elektrode	Konz. des Elektrolyten (norm.)	Ausschlag mm / 0·1 Amp.	$\frac{\partial E}{\partial T} \cdot 10^3$ (Ostwald)	Entropie des Ions S_+ (L. und B.)	Entropie des Metalls S_m (Lewis)	$S_+ - S_m - S_{H^+}$ (ber.)	$\Delta S = S_+ - S_m$ (beob.)	S_+ (beob.)	$10^5 \frac{\partial E}{\partial T}$: Ausschlag
$Ag\ AgNO_3$	0·1	+15·5							
	0·8	+ 7·0							
	1·6	+ 6·8	+ 0·38	+16	10·25	+ 6	+ 8·8	19	5·60
$Pb\ Pb(NO_3)_2$	2·0	− 6·1	− 0·25	+ 2	15·53	−13·5	−16·0	− 0·5	4·10
$Cd\ CdSO_4$	2·0	− 8·6	− 0·64	−14	11·80	−26	−22·4	−10·5	7·45
$Bi\ Bi(NO_3)_3$	3·0	−10·5	—	—	15·2 [1]	—	−41	−26	
$Zn\ ZnSO_4$	0·3	− 5·4							
	1·0	−10·0							
	2·0	−11·0	− 0·67	−24	9·83	−34	−28·5	−19	6·10
$Cu\ CuSO_4$	0·2	− 8·2							
	1·0	−10·0							
	2·0	−14·4	− 0·74	−23	8·18	−31	−37·4	−29	5·30
									Mittel 5·7

In der Figur sind einige Messungen graphisch aufgetragen. Für molare Lösungen der Salze erhält man für die Effekte eine Reihe:

$$Ag \| Pb\ Cd\ Bi\ Zn\ Cu,$$

d. h. genau die von Ostwald angegebene Folge einschliesslich des Zeichenwechsels bei Ag. Da auch das Verhältnis der beiden Grössen $\frac{\partial E}{\partial T}$: Effekt in mässigen Grenzen schwankt (letzte Kolonne), so wurde der Versuch gemacht, den erhaltenen Effekt in absolutem Mass auszuwerten. Es resultiert aus dem Mittelwert der letzten Kolonne 57 Mikrovolt/Grad für die in Kolonne 3 benutzte Einheit des Ausschlags (mm/0·1 Amp.). Die so erhaltene Apparaturkonstante erlaubt nun einfach durch Multiplikation des Effektwertes mit

$$5{\cdot}7 \cdot 10^{-5} \cdot n\mathfrak{F} \cong 1{\cdot}3\ n\ \mathrm{cal/Grad}$$

direkt die Entropieänderung des Prozesses zu bestimmen. Die so berechneten Grössen sind in der 8. Kolonne den Werten für die Entropieänderung nach Latimer und Buffington (in der 7. Kolonne) gegenübergestellt. Die Übereinstimmung scheint sehr gut zu sein, wenn man beachtet, dass die Werte von Latimer und Buffington noch

[1]) B. Bružs, J. physic. Chem. 31, 683. 1927.

die Entropie vom Wasserstoffion (S_{H^+}) mitenthalten, und für ideale Lösungen berechnet sind. Die Autoren geben eine Genauigkeit von ± 2·0 cal/Grad an. Ganz angenähert lässt sich schliessen, dass die Entropie des Wasserstoffions klein ist, und wahrscheinlich in der Nähe von 3 Entropieeinheiten liegt.

Die Effekte von $Bi(NO_3)_3$ sind auf der Figur nicht angegeben, da sie mit den Effekten bei $ZnSO_4$ beinahe übereinstimmen. Die Resultate waren hier besonders gut reproduzierbar. Die Elektroden I und II gaben ganz übereinstimmende Resultate, auch waren die anodischen Sauerstoffeffekte (Anodeneffekt grösser als Kathodeneffekt, besonders stark bei *Zn* und *Cu*) hier ganz abwesend. Da auch der Effekt an sich gross ist, so scheint diese Reaktion eben die beste Eichsubstanz für Thermometerelektroden zu sein. Beim Blei waren die anodischen Sauerstoffeffekte klein, traten aber bei höheren Stromdichten spontan und besonders scharf auf.

Die Rolle der Konzentration ist stark und eindeutig ausgeprägt, man findet unabhängig vom Zeichen des Effekts bei Verminderung der Konzentration, immer eine Verschiebung im positiven Sinne (im Sinne der Erwärmung der Kathode), was ja aus der Vergrösserung der Entropie der Ionen mit der Verdünnung zu erwarten war. Dieser Einfluss ist besonders klar bei kleinen Konzentrationen, und scheint bei Konzentrationen über 1 mol. eine kleinere Rolle zu spielen. Messungen in dieser Richtung versprechen reichhaltiges Material für die Theorie der Lösungen zu liefern.

Mit dieser Untersuchung, die in erster Linie zur Orientierung dienen sollte, scheint die Brauchbarkeit der Methode, wie für kinetische Zwecke, so auch für die Bestimmung der Entropie der Ionen, bewiesen zu sein. Das Ergebnis, dass die Entropie der meisten Ionen kleiner ist, als die der Metalle, lässt sich unschwer erklären. Da die Entropie des Ions gleich ist der Entropie des Metalls, vergrössert um die Entropie der Verdampfung, und vermindert um die Entropie der Lösung (da letztere negativ ist)

$$S_{\text{Ion}} = S_{\text{Met.}} + S_{\text{Verd.}} - S_{\text{Lös.}},$$

so muss, wenn die Lösungswärme grösser ist als die Verdampfungswärme (was aus LATIMER und BUFFINGTONS Daten für die meisten zweiwertigen Ionen zutrifft), auch die Entropie des Ions kleiner sein als die des Metalls, und Wärme muss absorbiert werden, wenn das Ion ausgeschieden wird. Gerade diese nicht direkt vorauszusehende

Eigentümlichkeit, dass die Kondensation mit einer Wärmeabsorption verbunden ist, hatte seinerzeit JAHN veranlasst, eine Identität des Temperatureffekts an arbeitenden Elektroden mit dem PELTIER-Effekt zu verneinen.

Zusammenfassung.

Es werden ältere Versuche über lokale Wärmeeffekte an arbeitenden Elektroden besprochen, und im Zusammenhang mit den vorliegenden Messungen die prinzipielle Identität von latenter Wärme der Elektrodenprozesse mit der PELTIER-Wärme festgestellt.

Die Effekte werden an *Ag*-, *Pb*-, *Cd*-, *Bi*-, *Zn*- und *Cu*-Elektroden gemessen, und mit Temperaturkoeffizienten (nach OSTWALD) und neuen Berechnungen der Ionenentropie (BUFFINGTON und LATIMER) verglichen.

Die Übereinstimmung ist zufriedenstellend und bestätigt die Brauchbarkeit der Methode zur Entropiemessung von Ionen.

Für molare Lösungen von Ag^{+}, Pb^{++}, Bi^{+++} (Nitrate) und Cd^{++}, Zn^{++}, Cu^{++} (Sulfate) werden folgende Entropiewerte erhalten:

19, —1, —11, —26, —19, —29 (cal/Grad).

Riga, Physikal.-chem. Laboratorium der Lettländischen Universität.

Die Endpunktsbestimmung bei potentiometrischen Titrierungen.

IV. Der Einfluss von Messfehlern und Störungen auf den Endpunktsfehler[1]).

Von

Friedrich L. Hahn.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 12. 29.)

Zu jedem Masspunktsfehler (Unsicherheit der einzelnen Potentialmessung) gibt es einen Reagenszusatz bester Grösse, mit dem der geringste, überhaupt mögliche Endpunktsfehler erreicht wird; Verkleinerung der Reagenszusätze unter diese Grösse bedeutet einen Verlust an Genauigkeit. Endpunkts- und Masspunktsfehler können durch Versuche ermittelt werden; die Richtigkeit der Ableitungen wurde dadurch erwiesen.

Wie früher nachgewiesen wurde, kann bei „symmetrischen" Titrationen der Endpunkt auf einen kleinen Bruchteil des einzelnen Reagenszusatzes genau festgelegt werden. Es lässt sich ferner zeigen (vgl. die folgende Mitteilung), dass Säure-Basetitrationen stets symmetrisch sind, und dass bei ihnen die Endpunktsbestimmung durch Interpolation ganz besonders genaue Ergebnisse liefert. Da hiermit dem Interpolationsverfahren ein ausserordentlich weites Anwendungsgebiet erschlossen ist, muss eine Frage ausführlicher behandelt werden, die bisher nur gestreift wurde: Wie gross müssen die einzelnen Reagenszusätze sein, wenn die grösste überhaupt mögliche Genauigkeit erreicht werden soll?[2]).

Wir unterscheiden die Masspunktsfehler (oder den mittleren Masspunktsfehler) und den Endpunktsfehler; diesen wollen wir ermitteln, jene müssen wir zunächst betrachten. Denn würden Volumen und Potential an jedem Masspunkt fehlerlos gemessen, dann könnten wir bei beliebiger Grösse der Reagenszusätze den Endpunkt fehlerfrei berechnen.

Der Masspunktsfehler A, d. h. die Abweichung des gemessenen Potentialwertes von dem theoretisch richtigen, setzt sich zusammen aus dem Fehler der Potentialmessung Ap, dem der Volummessung Av,

---

1) Mitteilung I: Z. physikal. Ch. **127**, 1. 1927. II: Z. physikal. Ch. **133**, 390. 1928. III: Z. anal. Ch. **76**, 146. 1929. 2) Vgl. E. Lange und E. Schwartz, Z. physikal. Ch. **129**, 111. 1927 und II. Mitteilung.

und aus der Summe As aller der Fehler, die durch irgendwelche Störungen entstehen, wie unrichtiges Ansprechen der Elektrode, Adsorption von Reaktionspartnern usw.

Ap ist von der Grösse der Reagenszusätze unabhängig; es wird durch die Empfindlichkeit des Potentiometers bestimmt. Av nimmt ab mit steigender Entfernung vom Ausgleich[1]) (Äquivalenzpunkt), denn gleiche Fehler in der Volummessung fälschen die Potentiale stark am Ausgleichspunkt, etwas davon entfernt weit weniger. Wie sich As mit steigenden Reagenszusätzen ändert, kann nicht allgemein entschieden werden; man muss es von Fall zu Fall durch Versuche prüfen, nachdem alle anderen Verhältnisse theoretisch geklärt sind.

Wir werden deshalb zunächst annehmen, dass bei veränderter Grösse der Reagenszusätze der mittlere Fehler der Masspunkte konstant bleibt. Dann können wir die Frage beantworten: Wie hängt der Endpunktsfehler F von der Grösse der Reagenszusätze $R = \frac{\Delta v}{c_0}$ ab?

Wir unterscheiden für jedes A Mindestreagenszusätze Rm und beste Reagenszusätze Rb. Wie gross muss der Reagenszusatz mindestens sein, damit nicht durch die Masspunktsfehler der Umschlag in einem falschen Massteil erscheinen kann? Antwort: Es muss die Differenz zwischen dem grössten und dem zweitgrössten Potentialschritt $\Delta u - \Delta_1 \geq 4A$ sein[2]). Denn: Die Unsicherheit eines Masspunktes ist $\pm A$, die eines Potentialschrittes also $\pm 2A$; zwei aufeinanderfolgende Potentialschritte können daher in ihrem Grössenverhältnis vertauscht erscheinen, wenn sie sich um weniger als $4A$ unterscheiden. Wenn man für wachsende Reagenszusätze die grössten und zweitgrössten Potentialschritte berechnet und ihre Differenz durch 4 teilt, so hat man eine Reihe zusammengehöriger Werte von Rm und A; sie ist durch Kurve Rm in Fig. 1 dargestellt.

Die besten Reagenszusätze ermittelt man folgendermassen: Man berechnet den Potentialgang für ein bestimmtes R und verändert

[1]) Die Notwendigkeit, zwischen dem potentiometrisch erfassten Umschlag und dem wahren Äquivalenzpunkt zu unterscheiden, macht es wünschenswert, für diesen eine weniger schwerfällige Bezeichnung zu haben. Ich möchte deshalb für Äquivalenzpunkt „Ausgleichspunkt" oder noch kürzer „Ausgleich" vorschlagen. Die abgeleiteten Bezeichnungen: Ausgleichsvolumen, -konzentration, -potential usw. ergeben sich ohne weiteres.

[2]) Alle folgenden Angaben beziehen sich auf den Fall, dass der Ausgleich in der Mitte eines Massteils liegt; entsprechende Berechnungen für den anderen Grenzfall, Ausgleich an einem der Masspunkte, ergeben ein völlig entsprechendes Bild.

nun die einzelnen Masspunkte um $\pm A$; aus den dadurch entstehenden fehlerhaften Potentialschritten ermittelt man durch Interpolation den Endpunkt. Indem man ausprobiert, welche Veränderung der Potentiale die grösste Abweichung des berechneten Endpunktes vom wahren ergibt, erhält man den grössten Endpunktsfehler F, der bei

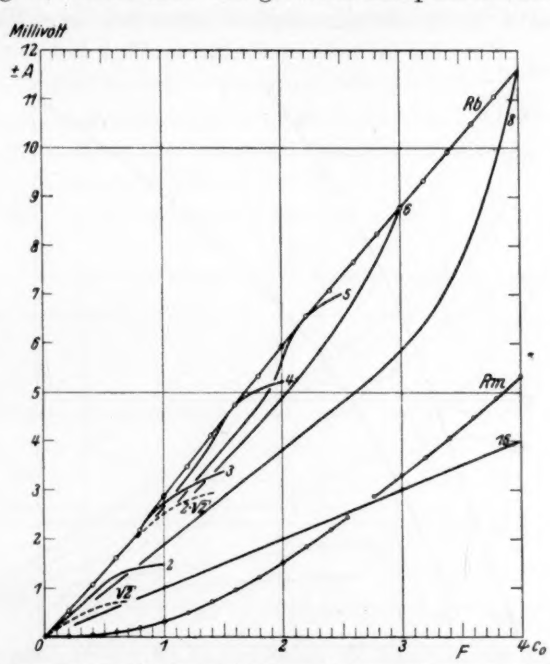


Fig. 1. Abhängigkeit des Endpunktsfehlers F vom Masspunktsfehler A und der Grösse der Reagenszusätze R. Die Kurven entsprechen den angeschriebenen Werten von R. — Die mit Rm bezeichnete Kurve gibt die Grösse der Massteile, bei denen durch einen bestimmten Masspunktsfehler A der Endpunkt gerade um einen vollen Massteil verschoben werden kann, wenn man kritiklos den Endpunkt stets in die Mitte des Massteils mit dem grössten Potentialschritt legt. Die Kurve Rb gibt die Grösse der Reagenszusätze, mit denen bei bestimmter Unsicherheit der Masspunkt A die grösste überhaupt mögliche Endpunktsgenauigkeit erreicht wird.

bestimmtem R und bestimmtem A möglich ist. Man kann somit für jedes R F als Funktion von A darstellen; dies ist in Fig. 1 geschehen. Die Auftragung zeigt: Ist die Unsicherheit des einzelnen Masspunktes kleiner als 2·5 Millivolt, so ergeben Reagenszusätze von $3\,c_0$[1]) stets den kleinsten überhaupt möglichen Endpunktsfehler, von da ab gehört

[1]) Also angenähert $2\,c_0\sqrt{2}$ und nicht $c_0\sqrt{2}$, wie früher vermutet.

zu jedem A ein ganz bestimmtes R, mit dem der kleinste Endpunktsfehler erhalten wird. Trägt man diese Rb und ebenso die zugehörigen Fb als Funktionen von A auf, so erhält man Fig. 2; sie hat schon einen beträchtlichen praktischen Wert, denn sie lässt z. B. klar erkennen, wie gross die Messgenauigkeit mindestens sein muss, wenn eine bestimmte Endpunktsgenauigkeit gefordert ist. Ein Beispiel:

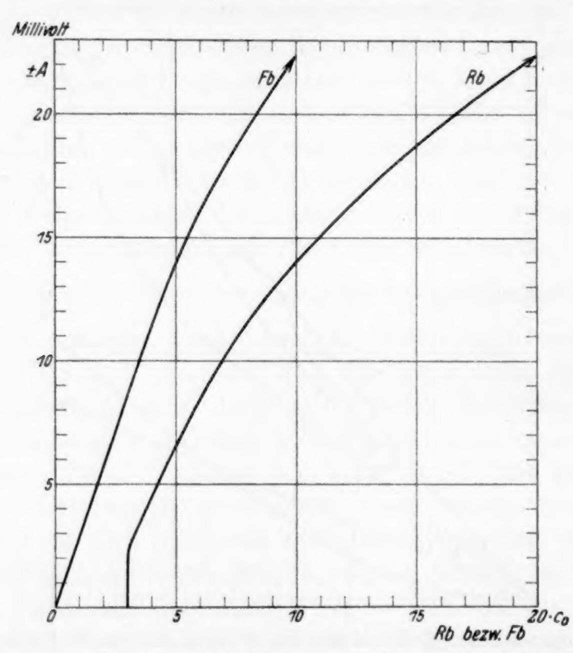


Fig. 2. Die Figur gibt für jede mittlere Grösse der Masspunktsfehler A die Reagenszusätze, bei denen der Endpunktsfehler F am kleinsten wird (Kurve Rb), und die Grösse dieses Endpunktsfehlers (Kurve Fb), beides in Vielfachen der Ausgleichs-(Äquivalenz-)Konzentration.

Eine Bestimmung von Chlorid in 100 cm³ Stoff soll auf 0·1 cm³ $^1/_{100}$ norm. Lösung genau werden. Das bedeutet

$$F \leqq 10^{-5}\,\text{Millimol} \cdot \text{cm}^{-3} = c_0,$$

also $A \leqq 3$ Millivoit; es wäre daher sinnlos, diese Bestimmung mit einem nur auf 5 Millivolt genau messenden Potentiometer zu versuchen.

Berechnet man zu den Rb der Fig. 2 die zugehörigen grössten Potentialschritte Δub, so ist man von der Bezugnahme auf die un-

bekannte Ausgleichskonzentration c_0 freigeworden. Man kann für jedes A angeben, wie gross der grösste in einer Messung vorkommende Potentialschritt sein soll, damit die grösstmögliche Genauigkeit der Endpunktsbestimmung erreicht wird. Die graphische Auftragung zeigt eine praktisch geradlinige Abhängigkeit zwischen A und Δub, so dass sich die einfache Regel angeben lässt: Es sei der grösste Potentialschritt $\Delta ub = 4{\cdot}1\, A + 25$, mindestens aber 35 Millivolt.

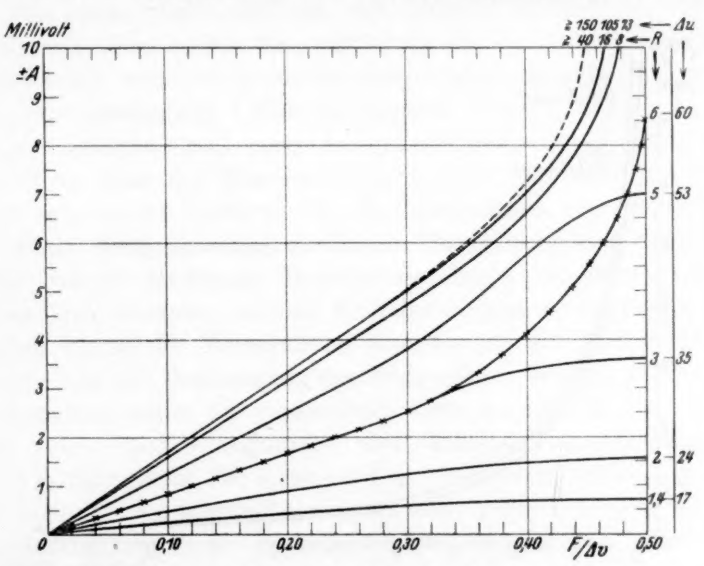


Fig. 3. Die Figur gibt den Endpunktsfehler, als Bruchteil des Reagenszusatzes gewertet, also den Wert $\frac{F}{\Delta v}$, in Abhängigkeit vom Masspunktsfehler A und der Grösse des Reagenszusatzes R, bzw. von A und Δu, dem grössten in der Messung auftretenden Potentialschritt. Die angekreuzte Kurve verbindet Punkte günstigsten Reagenszusatzes.

Auch den Endpunktsfehler kann man von der Beziehung auf c_0 freimachen, indem man ihn als Bruchteil des einzelnen Reagenszusatzes angibt. Man bekommt so eine Abhängigkeit zwischen A und $\frac{F}{\Delta v}$ für beliebige Werte von Δu; sie ist in Fig. 3 dargestellt. Sie zeigt, um zunächst nur eins zu erwähnen, dass bei einem grössten Potentialschritt von 100 Millivolt aufwärts, sobald die Unsicherheit der Masspunkte 5 Millivolt unterschreitet, der Endpunktsfehler (als Bruchteil des Reagenszusatzes gemessen) geradlinig mit dem Mass-

punktsfehler absinkt, nach der Formel $\frac{F}{\Delta v} = 0{\cdot}06\, A$. Man kann also in allen diesen recht häufigen Fällen, selbst wenn der einzelne Masspunkt nur auf 5 Millivolt sicher ist, auf $^{3}/_{10}$ des Reagenszusatzes genau interpolieren, bei einem möglichen Masspunktsfehler von 1·8 Millivolt auf $^{1}/_{10}$ genau usw.

Den Gewinn an Genauigkeit, der beim Übergang von Mindest- zu besten Reagenszusätzen erreicht werden kann, falls dabei der Mass-

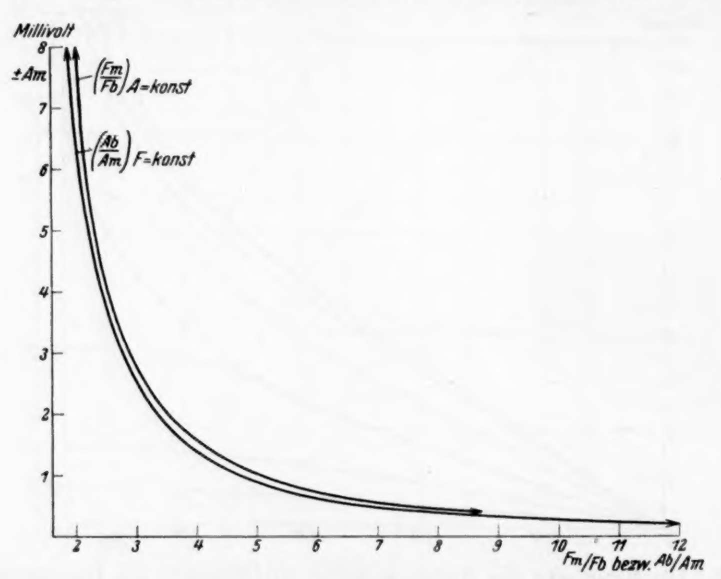


Fig. 4. Die Figur gibt den Gewinn an Genauigkeit für den Fall, dass beim Übergang von Mindest- zu besten Reagenszusätzen die Masspunktsfehler konstant bleiben $\left(\text{Kurve } \frac{Fm}{Fb}\right)$, oder das Mass, in dem die Masspunktsfehler steigen dürfen, ohne dass ein Verlust an Genauigkeit eintritt $\left(\text{Kurve } \frac{Ab}{Am}\right)$.

punktsfehler konstant bleibt, also den Wert $\frac{Fm}{Fb}$ für konstantes A, zeigt Fig. 4, Kurve $\frac{Fm}{Fb}$. Wir können aber jetzt auch unsere vorläufige Annahme der konstant bleibenden Masspunktsfehler aufgeben und umgekehrt fragen: Auf das Wievielfache ihres ursprünglichen Wertes müssen beim Übergang von Mindest- zu besten Reagenszusätzen die Masspunktsfehler steigen, wenn der Endpunktsfehler gerade unverändert bleiben soll. Der Wert $\frac{Ab}{Am}$ für konstantes F ist ebenfalls in

Fig. 4 dargestellt. Die Darstellung zeigt, dass eine ganz ungeheure Steigerung der Masspunktsfehler eintreten müsste, wenn das Interpolationsverfahren keinen Gewinn an Genauigkeit bringen sollte. Z. B.: Ist die Unsicherheit der Masspunkte $\pm$ 1 Millivolt, so muss der Reagenszusatz eine Spur grösser sein als $1 \cdot 6\, c_0$ (Fig. 1, Kurve *Rm*). Der Potentialgang am Umschlag wird dann 16, 20, 16 Millivolt. Ist der Reagenszusatz nur ein wenig kleiner, oder weicht ein Masspunkt nur um etwas über 1 Millivolt vom Sollwert ab, so kann der Endpunkt um einen vollen Massteil falsch erscheinen. Also: Ein Endpunktsfehler von $1 \cdot 6\, c_0$ ist bei Mindestreagenszusätzen mit einem Masspunktsfehler von 1 Millivolt möglich. Beim Übergang zu besten Reagenszusätzen ($3\, c_0$) kann der gleiche Endpunktsfehler nur dann auftreten, wenn der Masspunktsfehler dabei auf 4·5 bis 5 Millivolt steigt (Fig. 4 oder 2, Kurve *Fb*). In diesem Falle, d. h., wenn doppelt so grosse Reagenszusätze fünffache Masspunktsfehler verursachen, hätten wir die Hälfte der Potentialmessungen erspart und nichts an Genauigkeit verloren; ist das Verhältnis nicht so ungünstig, so gewinnen wir zu der Ersparnis an Einzelmessungen noch erhöhte Genauigkeit in der Bestimmung des Endpunktes. Gelingt es, den Masspunktsfehler weiter zu vermindern, dann verschiebt sich die Lage noch viel stärker zugunsten des Interpolationsverfahrens; für $A = 0 \cdot 4$ Millivolt ist $Fm = Rm = 1 \cdot 2\, c_0$. Der Masspunktsfehler müsste auf das acht- bis zehnfache steigen, wenn beim Übergang zu besten Reagenszusätzen dieser Endpunktsfehler erreicht oder überschritten werden sollte.

Die bisher wiedergegebenen Überlegungen und Berechnungen gestatten nun aber, die Unsicherheit der Masspunkte aus tatsächlich ausgeführten Messungen zu ermitteln und somit die Frage, wie sich der Masspunktsfehler bei Veränderung der Reagenszusätze verhält, durch den Versuch zu entscheiden.

Die A-Werte können auf zwei verschiedene Weisen ermittelt werden, von denen sich die eine für sehr kleine, die andere für grössere Reagenszusätze eignet.

Man führt eine Messreihe mit so kleinen Reagenszusätzen durch, dass selbst am Umschlag die Unterschiede der Potentialschritte noch weit innerhalb der Messfehler liegen, dass also benachbarte Potentialschritte durchweg als praktisch gleich anzusprechen sind; der Umschlag wird dann nur erkennbar, wenn man jeweils eine bestimmte Anzahl dieser kleinen Potentialschritte zu grösseren Einheiten ver-

einigt. Man kann diese Zusammenfassung stets so vornehmen, dass der Umschlag gerade in der Mitte eines der grösseren Massteile liegt. (Fasst man fünf kleine Teile zusammen, so dass der Umschlag sicher innerhalb des mittleren kleinen Massteils liegt, so ist er von der Mitte des grossen Massteils um höchstens $^1/_{10}$ des Massteils entfernt; das genügt vollauf, um die nun folgende Berechnung unter der Annahme durchführen zu dürfen, dass der Umschlag mit der Mitte des grossen Massteils zusammenfällt.) Man ermittelt nun für die fünf kleinen, symmetrisch zum Umschlag gelegenen Massteile, um welche Beträge man die gemessenen Potentiale ändern muss, damit sich der Potentialgang völlig mit einem berechenbaren deckt. Diesen wählt man so, dass die Korrekturen möglichst klein werden, und dass der grösste Betrag, der von einem gemessenen Potential abzuziehen ist, gleich wird dem grössten Betrag, der einem gemessenen Potential zuzuzählen ist. Dann kann man mit voller Sicherheit aussagen: Es ist zwar möglich, dass der „richtige" Potentialgang in seiner Gesamtheit noch weiter vom gemessenen abliegt, aber mit geringeren Korrekturen lässt sich der gemessene auf keinen Fall in irgendeinen formelgerechten Potentialgang verwandeln. Die so ermittelten Korrekturen stellen also Mindestwerte für die Unsicherheit der einzelnen Masspunkte dar. Das Verfahren sei an zwei Beispielen erläutert: Es wurden $^1/_{10}$ norm. Lösungen von Pyridin und Salzsäure gegeneinander titriert, so dass die Lösung am Umschlag $^1/_{20}$ norm. an Pyridiniumchlorid war. Der Reagenszusatz betrug 0·1 cm^3; die grössten Potentialschritte waren unter diesen Bedingungen rund 3 Millivolt. Von den zehn Messungen dieser Reihe sei die Korrektionsrechnung mit dem grössten und mit dem kleinsten A-Wert angeführt:

I. Gemessen wurde $\Delta\varepsilon =$		2·7		2·8		2·9		2·8		2·7		Millivolt
Berechenbar ist[1]:		2·76		2·80		2·82		2·80		2·76		„
Fehler der Schritte[2]:		— 06		00		+ 08		00		— 06		Millivolt
Korrektur der Punkte[2]:	— 02		+ 04		+ 04		— 04		— 04		+ 02	„
II. Gemessen wurde $\Delta\varepsilon =$		2·8		3·0		2·9		2·7		2·4		Millivolt
Berechenbar ist:		2·73		2·77		2·79		2·77		2·73		„
Fehler der Schritte:		+ 07		+ 23		+ 11		— 07		— 33		Millivolt
Korrektur der Punkte:	+ 20		+ 13		— 10		— 21		— 14		— 19	„

Masspunktsfehler: I. $A = 0{\cdot}04$ II. $A = 0{\cdot}21$ Millivolt.

[1]) Dass der Umschlag im mittleren der fünf Massteile liegt, folgt aus dem hier nicht wiedergegebenen Verlauf der Messung vor und nach diesen Schritten.
[2]) Nur die Stellen nach dem Komma!

Bei über 150 acidimetrischen Bestimmungen, die in dieser Weise durchgerechnet wurden, lagen die mittleren A-Werte der Reihen von acht bis zehn Bestimmungen zwischen 0·10 und 0·20 Millivolt; das Mittel aller Werte ist $A = 0{\cdot}16$ Millivolt. Bei sieben Titrationsreihen von Chlorid gegen Silber (bei 15° bis 40°) mit 60 Einzelmessungen lagen die A-Werte der Reihen zwischen 0·22 und 0·43 Millivolt, das Gesamtmittel bei 0·28 Millivolt.

Bei grösseren Reagenszusätzen können die Masspunktsfehler nicht in dieser Weise ermittelt werden, denn ein kleiner Irrtum über die Lage des Ausgleichspunktes im Umschlagsmassteil würde hier eine starke Unsicherheit in die Grösse der Korrekturen bringen. Hier ist aber ein anderes Verfahren gut anwendbar. Man führt eine grössere Anzahl an Titrationen aus; ihr Mittel ergibt sehr genau das Stärkeverhältnis der angewendeten Lösungen; danach berechnet man für jede einzelne Messung die Lage des wahren Ausgleichs. Die Abweichung des Umschlags von diesem Wert gibt den Endpunktsfehler der einzelnen Messungen; mit diesem und der Grösse von Δu kann man aus Fig. 3 den Masspunktsfehler entnehmen. Um in dieser Weise die Masspunktsfehler praktischer Pyridin-Salzsäuretitrationen zu ermitteln, wurden $^1/_2$ norm. Lösungen gegeneinander gemessen; die Reagenszusätze betrugen 0·6 cm³ auf 80 bis 110 cm³ Gesamtvolumen, dann weiter 0·8 cm³, und von 150 cm³ an 1·0 cm³. Aus den früher dargelegten Gründen (III. Mitteilung, Anm. 1) wurden je zwei aufeinanderfolgende „inverse" Titrationen (d. h. eine Messung von Pyridin mit Salzsäure und eine von Salzsäure mit Pyridin) zu einer Bestimmung vereinigt. Von den so erhaltenen 21 Einzelwerten für das Stärkeverhältnis der Lösungen seien angeführt:

1 cm³ Pyridin = 1·0186 cm³ HCl als kleinster Wert
1 „ „ = 1·0200 „ HCl „ grösster „
1 „ „ = 1·01925 ± 0·00010 als Mittel.

Mit dem letzten Wert wurden die wahren Ausgleichspunkte der Einzelmessungen errechnet und die Abweichungen der gefundenen Umschlagspunkte von diesen Werten bestimmt; sie ergaben einen mittleren Endpunktsfehler von 0·036 Teilen eines Reagenszusatzes, dem entspricht nach Fig. 3 ein mittlerer Masspunktsfehler von 0·3 Millivolt (bei grössten Potentialschritten zwischen 29 und 40 Millivolt). Als Ergebnis haben wir somit: Bei Titrationen mit ausserordentlich kleinen Reagenszusätzen (der Fehler der einzelnen Poten-

tialmessung hätte kleiner als 0·01 Millivolt sein müssen, um den Endpunkt auf einen Massteil zu sichern!) war der Masspunktsfehler 0·16 Millivolt; beim Übergang zu besten Reagenszusätzen stieg er nur auf 0·3 Millivolt. Aus Fig. 4 ersieht man, dass der Masspunktsfehler bei dieser Vergrösserung der Reagenszusätze auf weit über das zwölffache seines ursprünglichen Wertes steigen müsste, wenn beim Übergang von Mindest- zu besten Reagenszusätzen kein Gewinn an Genauigkeit entstehen sollte. Es ist danach sicher, dass mit dem Interpolationsverfahren ein erheblicher Gewinn an Genauigkeit erzielt werden kann; dies geht auch aus dem Wert hervor, den die Fehlerrechnung für die Genauigkeit der Pyridintitrationen ergibt: Es war bisher wohl kaum möglich, 80 cm^3 $1/2$ norm. Pyridinlösung auf 0·01 % genau zu bestimmen.

Frankfurt a. M., Chem. Institut d. Universität, anorgan. Abt.

Die Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten chemischer Reaktionen durch potentiometrische Titration[1]).

Von

Friedrich L. Hahn und Rudolf Klockmann.

(Eingegangen am 28. 12. 29.)

Verkleinert man die Reagenszusätze Δv so weit, dass der grösste Potentialschritt $\Delta \varepsilon_{max} \leqq 5$ Millivolt wird, so ist der Differenzenquotient $\Delta \varepsilon_{max} : \Delta v$ praktisch gleich dem Differentialquotienten $\frac{d\varepsilon}{dv}$ geworden. Aus dem so bestimmbaren Wert kann die Äquivalenzkonzentration der Reaktionspartner und somit die Gleichgewichtskonstante der Titrierreaktion ermittelt werden. Das Verfahren ist einfach und frei von Fehlerquellen der bisher bekannten Methoden. Die erhaltenen Werte sind so genau, dass aus ihnen weitere Konstanten, Lösungs- oder Dissoziationswärmen, Aktivitätskoeffizienten usw. errechnet werden können.

1. Die Grundlagen des Verfahrens.

In früheren Mitteilungen ist von F. Hahn gemeinsam mit M. Frommer und R. Schulze nachgewiesen worden, dass man aus dem Grössenverhältnis der drei grössten Potentialschritte einer potentiometrischen Titration nicht nur die Endpunktslage berechnen kann, sondern zugleich auch einen guten Näherungswert für die Ausgleichskonzentration[2]) der Reaktionspartner erhält, sofern es sich um eine symmetrische Titration handelt, d. h. eine solche, bei der sich die Reaktionspartner im Molarverhältnis 1:1 umsetzen, so dass sie auch am Ausgleich in gleicher Konzentration vorhanden sind. Es schien wahrscheinlich, dass man dieses Verfahren zur Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten chemischer Reaktionen würde vereinfachen und verbessern können, wenn man es zum Hauptzweck der Bestimmung macht, ohne Rücksicht darauf, ob bei dieser geänderten Arbeitsweise der Ausgleichspunkt besonders genau bestimmt werden kann (tatsächlich ist auch dies möglich). Der neue Weg zur Ermittlung der Ausgleichskonzentration besteht in starker Verkleinerung der Reagenszusätze, die dazu führt, den Gradienten der Volumpotentialkurve am Wendepunkt, also den Wert $\left(\frac{d\varepsilon}{dv}\right)_{v=0}$ (v = Überschuss eines

[1]) V. Mitteilung zur Auswertbarkeit potentiometrischer Titrierungen. IV. Mitteilung vorstehend, Z. physikal. Ch. (A) **146**, 363. 1930. [2]) Ausgleich oder Ausgleichspunkt = Äquivalenzpunkt, vgl. die vorangehende IV. Mitteilung, S. 364, Anm. 1.

der Reaktionspartner über Ausgleich) als Grenzwert des Differenzenquotienten $\lim\limits_{\Delta v=0} \frac{\Delta \varepsilon_{\max}}{\Delta v}$ zu bestimmen. Es sei

$$\underset{a}{A^{\cdot}} + \underset{x}{X'} = AX$$

die Titrationsgleichung. Die darunter geschriebenen kleinen Buchstaben bedeuten die Konzentrationen der reagierenden Stoffe. Dann ist für den Ausgleichspunkt

$$a_0 = x_0.$$

Mit a und x sollen diejenigen Konzentrationen bezeichnet werden, die durch Zugabe des Überschusses v an einem der Reaktionspartner entstehen. Nach dem Massenwirkungsgesetz ist[1])

$$ax = a_0 x_0 = a_0^2 \tag{1}$$

$$x = \frac{a_0^2}{a}.$$

Ein Überschuss an $A^{\cdot}$, v_a, wird teils a_0 auf a vergrössern, teils mit X' zusammentreten, also x_0 auf x verkleinern, d. h. es muss sein

$$v_a = a - a_0 + x_0 - x$$
$$= a - x$$

$$\frac{v_a}{a_0} = \frac{a}{a_0} - \frac{a_0}{a}.$$

Aus der Vertauschbarkeit von $A^{\cdot}$ und X' folgt ohne weiteres für einen Überschuss an X'

$$\frac{v_x}{a_0} = \frac{v_x}{x_0} = \frac{x}{x_0} - \frac{x_0}{x}.$$

Da nun aus (1) die Beziehung

$$\frac{x}{x_0} = \frac{a_0}{a}$$

besteht, ergibt sich für einen Überschuss an X', oder, was das gleiche bedeutet, einen Mangel an $A^{\cdot}$ ($v_x = -v_a$):

$$\frac{v_x}{a_0} = \frac{a_0}{a} - \frac{a}{a_0},$$

so dass man also einfach sagen kann: die allgemeine Gleichung

$$\frac{v}{c_0} = \frac{c}{c_0} - \frac{c_0}{c}$$

[1]) Wir entfernen uns nur so weit vom Ausgleich, dass die Aktivitätskoeffizienten sich nicht ändern können!

gilt für jeden Reaktionspartner, gleichgültig, ob er sich im Überschuss befindet ($v > 0$), oder in ungenügender Menge vorhanden ist ($v < 0$).

Nimmt man hierzu die NERNSTsche Potentialformel

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{c}{c_0} = 58 \cdot \frac{T}{293} \log \frac{c}{c_0} \text{ Millivolt,}$$

so erhält man durch Differentiation:

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dv}\right)_{v=0} = \frac{12{\cdot}595}{c_0} \frac{\text{Millivolt} \cdot \text{cm}^3}{\text{Millimol}}. \tag{2}$$

Kann $\left(\frac{d\varepsilon}{dv}\right)_{v=0}$ ermittelt werden, so ist dadurch eine Bestimmungsmethode für c_0 gegeben. Nun ist der Ausgleichspunkt einer potentiometrischen Titration durch den grössten Potentialschritt gekennzeichnet; dieser, durch den Reagenszusatz dividiert, der ihn hervorruft, ergibt den Differenzenquotienten $\frac{\Delta \varepsilon_{max}}{\Delta v}$, gemessen in $\frac{\text{Millivolt} \cdot \text{cm}^3}{\text{Millimol}}$. Der Grenzwert dieses Differenzenquotienten für sehr kleine Reagenszusätze ist gleich dem gesuchten Differentialquotienten.

Es fragt sich nur noch, wie weit die Reagenszusätze verkleinert werden müssen, damit praktisch der Differenzenquotient dem Differentialquotienten gleichgesetzt werden kann. Die folgende Tabelle gibt für abnehmenden Quotienten $\frac{\Delta v}{c_0}$ die zugehörigen Werte des grössten Potentialschritts $\Delta \varepsilon_{max}$ (unter der Voraussetzung, dass jeweils die Hälfte eines Massteils vor, die andere Hälfte nach Äquivalenz liegt) und die Werte für $c_0 \frac{\Delta \varepsilon}{\Delta v}$.

$\frac{\Delta v}{c_0}$	$\Delta \varepsilon_{max}$	$c_0 \cdot \frac{\Delta \varepsilon_{max}}{\Delta v}$
25·6	128·7368	5·03
12·8	94·7036	7·40
6·4	62·9219	9·83
3·2	36·9105	11·53
1·6	19·6498	12·281
0·8	10·0094	12·512
0·4	5·0293	12·573
0·2	2·5179	12·590
0·1	1·2595	12·595
0·05	0·6297	12·594

Berücksichtigt man die Unsicherheit in der Grösse der Konstanten R und F der Potentialformel, so muss man diese Zahlen,

die zum Vergleich hier auf drei Stellen nach dem Komma berechnet wurden, auf eine Stelle nach dem Komma kürzen. Es ist also der Differenzenquotient praktisch gleich dem Differentialquotienten 12·6, wenn $\Delta \varepsilon_{max} \leqq 5$ Millivolt geworden ist. Der einfache experimentelle Weg zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstante einer derartigen Reaktion lässt sich also folgendermassen festlegen: man verkleinere die Reagenszusätze, bis der grösste Potentialschritt 5 Millivolt nicht mehr übersteigt, und berechne dann die Ausgleichskonzentration der Reaktionspartner nach Formel (2).

Das Verfahren, zur Bestimmung von Konzentrationen Potentialänderungen statt, wie bisher üblich, Potentiale zu messen, hat den grossen Vorzug, dass alle die Fehlerquellen, die eine einzelne Potentialmessung fälschen können, hier wirkungslos bleiben, wenn nur ihr Einfluss während der kurzen Zeit zweier aufeinanderfolgender Messungen sich nicht ändert. Hierzu gehören Fehler in der Zusammensetzung der Normalelektrode (die Bezugselektrode braucht bei unserem Verfahren überhaupt kein bekanntes, sondern nur ein konstantes Potential zu besitzen), Diffusions- und Strömungspotentiale und schliesslich der Einfluss der Aktivitätskoeffizienten. Da die Gesamtionenkonzentration bei zwei aufeinanderfolgenden Messungen praktisch gleich ist, sind auch die Aktivitätskoeffizienten als gleich anzusehen, und der Quotient der gemessenen Aktivitäten ist gleich dem Konzentrationsquotienten.

Zu beachten ist nur noch eins: Gemessen werden Potentiale, und verwertet werden die Differenzen je zweier aufeinanderfolgender Messungen; es können also durch Messfehler einzelne Potentialschritte nur in der Weise vergrössert oder verkleinert werden, dass ihre Nachbarn entsprechend ab- oder zunehmen. Ist $\pm A$ die Unsicherheit der einzelnen Potentialmessung, so kann der theoretisch richtige Potentialschritt um jeden Betrag bis zu $2A$ durch Messfehler vergrössert werden. Verkleinert werden aber kann er nur so weit, bis der Grössenunterschied zwischen ihm und seinen Nachbarn verschwunden ist, denn wenn die Messfehler noch weiter in dieser Richtung gehen, wächst einer der Nachbarn über diesen Durchschnittswert hinaus, so dass der grösste gemessene Potentialschritt wieder grösser ist. Da die Veränderungen, die ausreichen, um die Unterschiede einer Reihe von Potentialschritten am Umschlag auszugleichen, merklich kleiner sind als die möglichen Messfehler, wird im Durchschnitt aller Werte der grösste Potentialschritt etwas zu gross erscheinen. Man

kann diesen Fehler vermeiden, indem man den Potentialgang auf einen berechenbaren korrigiert, wie vorstehend (S. 369—70) beschrieben.

Die obigen Überlegungen gelten auch für „homogene“ Titrationen, d. h. für solche, bei denen kein Niederschlag entsteht, die Reaktionsprodukte also in Lösung bleiben und mit ihrer Konzentration in die Gleichgewichtsformel eingehen. Betrachtet man z. B. die potentiometrische Bestimmung von Eisen-(3)-salz mit Titan-(3)-salz

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Ti^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot},$$

so ändert sich in der unmittelbaren Umgebung des Ausgleichs die Konzentration der bei der Reaktion entstehenden Stoffe Eisen-(2)- und Titan-(4)-salz nicht mehr, da sie gegenüber den in ihrer Konzentration noch veränderlichen Stoffen Eisen-(3)- und Titan-(3)-salz in ungeheuer grosser Menge vorhanden sind. In dem Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{[Fe^{\cdot\cdot}][Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}]}{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}][Ti^{\cdot\cdot\cdot}]}$$

kann also der Nenner als unveränderlich angesehen werden, so dass, wie vorher entwickelt, $[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]_0 = [Ti^{\cdot\cdot\cdot}]_0$ durch Messung der Potentialschritte bestimmt wird. Da die Umschlagskonzentration an Eisen-(2)- und Titan-(4)-salz durch Einwaage bzw. Analyse bekannt ist, ist somit auch die Gleichgewichtskonstante ermittelt.

Nicht ganz so einfach ist die Übertragung dieses Messverfahrens auf Alkali-Säuretitrationen, weil es hierbei zunächst zweifelhaft erscheint, welche Konzentration als Ausgleichskonzentration im Sinne der Formel (2) anzusehen ist. Wasserstoff- und Hydroxylionen reagieren zwar im Molarverhältnis 1:1 miteinander, sind aber am Ausgleichspunkt nur ausnahmsweise in gleicher Konzentration vorhanden. Ausserdem ist ihre Konzentration nicht massgeblich für die Steilheit der Volumpotentialkurve. Am Endpunkt der Titrationen $NaOH-HCl$ und (sehr angenähert) $NH_4OH-CH_3CO_2H$ ist beidesmal $h_0 = oh_0 = 10^{-7}$, trotzdem verläuft die Kurve im ersten Falle an dieser Stelle sehr steil, im zweiten dagegen ziemlich flach. Wie die im folgenden gegebene Ableitung zeigt, ist eine Säure-Alkalititration so zu formulieren, dass man die Summe von Säuremolekülen und Wasserstoffionen einerseits, Basenmolekülen und Hydroxylionen andererseits als Reaktionspartner ansieht, also, wenn n und m echte Brüche sind, folgendermassen schreibt:

$$[\underset{s}{nHS} + (1-n)\underset{h}{H^{\cdot}}] + [\underset{b}{mBOH} + (1-m)\underset{oh}{OH'}] \rightleftarrows \underset{si}{nS'} + \underset{bi}{mB^{\cdot}} + H_2O.$$

Die kleinen Buchstaben unter den Symbolen der reagierenden Stoffe sollen wieder deren Konzentrationen bedeuten.

Durch die Titration wird also $s_0 + h_0$ bzw. $b_0 + oh_0$ bestimmt. Es lässt sich weiterhin zeigen, dass stets einer der Summanden gegenüber dem anderen sehr klein ist, und daher vernachlässigt werden kann. Da die Konzentration an Säure- bzw. Basenion (also *si* bzw. *bi*) durch Einwaage oder analytisch bestimmbar ist, sind damit die zur Berechnung der Konstanten erforderlichen Grössen bekannt.

Die einer Säure-Alkalititration zugrunde liegenden Reaktionsgleichgewichte sind die folgenden:

$$S' + H_2O \rightleftarrows HS + OH'$$
$$B^{\cdot} + H_2O \rightleftarrows BOH + H^{\cdot}$$
$$H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'.$$

Auf der rechten Seite der Gleichgewichte stehen solche Stoffe, deren Konzentration am Ausgleich veränderlich ist. Die Summe von Säuremolekülen und -ionen einerseits, Basenmolekülen und -ionen andererseits ist gleich der Salzkonzentration[1])

$$v_0 = s_0 + si_0 = b_0 + bi_0. \tag{3}$$

Aus der Elektroneutralität folgt

$$si_0 + oh_0 = bi_0 + ho. \tag{4}$$

(4) von (3) subtrahiert ergibt

$$s_0 - oh_0 = b_0 - h_0$$

oder

$$b_0 = s_0 + h_0 - oh_0. \tag{5}$$

Da wir uns nur sehr wenig vom Ausgleich entfernen ($v \ll v_0$), kann die Konzentration der Säure- und der Basenionen als konstant gelten:

$$si = si_0 \qquad bi = bi_0.$$

Die Gleichungen der Dissoziationskonstanten

$$K_S = \frac{h_0 \cdot si_0}{s_0} = \frac{h \cdot si}{s} \qquad \text{und} \qquad K_B = \frac{oh_0 \cdot bi_0}{b_0} = \frac{oh \cdot bi}{b}$$

liefern endlich die Beziehungen

$$s = \frac{h}{h_0} \cdot s_0 \tag{6}$$

und

$$b = \frac{oh}{oh_0} \cdot b_0 = \frac{h_0}{h} \cdot b_0, \tag{7}$$

1) Salzkonzentration am Ausgleich = Reagensverbrauch bis zum Umschlag = v_0.

durch Einsetzen des Ausdrucks für b_0 aus (5) in Gleichung (7):

$$b = \frac{h_0}{h} \cdot s_0 + \frac{h_0^2}{h} - oh.$$

Ein Reagenszusatz v an Säure über Äquivalenz wird teils die Konzentrationen h und s vergrössern, teils die Konzentrationen oh und b verkleinern:

$$v = h - \boldsymbol{h_0} + s - \boldsymbol{s_0} + \boldsymbol{b_0} - b + \boldsymbol{oh_0} - oh.$$

Da aber die Summe der stark gedruckten Grössen nach (5) Null beträgt, ergibt sich durch Einsetzen der Werte s, b und b_0 aus den Gleichungen (6), (7) und (5):

$$v = h + \frac{h}{h_0} \cdot s_0 - \frac{h_0}{h} \cdot s_0 - \frac{h_0^2}{h}$$

$$= \frac{h}{h_0}(h_0 + s_0) - \frac{h_0}{h}(h_0 + s_0)$$

oder endlich

$$\frac{\boldsymbol{v}}{\boldsymbol{h_0 + s_0}} = \frac{\boldsymbol{h}}{\boldsymbol{h_0}} - \frac{\boldsymbol{h_0}}{\boldsymbol{h}} \tag{8a}$$

und wegen der Gleichheit von $(h_0 + s_0)$ und $(oh_0 + b_0)$ auch

$$\frac{\boldsymbol{v}}{\boldsymbol{oh_0 + b_0}} = \frac{\boldsymbol{h}}{\boldsymbol{h_0}} - \frac{\boldsymbol{h_0}}{\boldsymbol{h}}. \tag{8b}$$

Dies bedeutet, dass der potentialbestimmende Quotient $\frac{h}{h_0}$ sich gegenüber einem Reagensüberschuss v so verhält, dass die Summe von $h_0 + s_0$ oder $oh_0 + b_0$ als Ausgleichskonzentration der Reaktionspartner anzusehen ist. Die beiden Summanden des Ausdrucks $s_0 + h_0$ bzw. $b_0 + oh_0$ sind nun im allgemeinen von überaus verschiedener Grössenordnung. Liegt das Salz einer mässig starken Säure in $^1/_{10}$ norm. Lösung vor, so wird der Hydrolysengrad $\geqq 0{\cdot}1\%$ sein, es wird also s_0 mindestens 10^{-4} betragen. Die Lösung reagiert aber alkalisch: $h_0 < 10^{-7}$. Wird also h_0 gegen s_0 als Summand vernachlässigt, so ist demnach der hierdurch hervorgerufene Fehler $< 0{\cdot}1\%$.

Es gelten ferner nach den Hydrolysengleichgewichten für Säure- und Basenionen

$$B^{\cdot} + H_2O \rightleftarrows BOH + H^{\cdot} \quad \text{und} \quad S' + H_2O \rightleftarrows HS + OH'$$

$$H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH' \qquad\qquad H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'$$

die Beziehungen

$$h = b + oh \quad \text{sowie} \quad oh = s + h.$$

Da aber nach der eben angestellten Überlegung

$$oh_0 \ll b_0 \qquad h_0 \ll s_0$$

ist, so folgt

$$\boldsymbol{h_0 = b_0 \qquad oh_0 = s_0}.$$

Die Gleichungen für die Dissoziationskonstante

$$K_B = \frac{oh_0 \cdot bi_0}{b_0} = \frac{K_w (v_0 - b_0)}{b_0^2} \qquad K_S = \frac{h_0 \cdot si_0}{s_0} = \frac{K_w (v_0 - s_0)}{s_0^2}$$

$$= \frac{\boldsymbol{K_w (v_0 - c_0)}}{\boldsymbol{c_0^2}} \tag{9}$$

enthalten damit nur noch bekannte und messbare Grössen.

Gleichung (9) lässt sich übrigens für die meisten Fälle noch weiter vereinfachen. Bei mässiger Hydrolyse bleibt c_0 (= s_0 oder b_0) klein gegenüber v_0, d. h.: man kann an Stelle von $v_0 - c_0$ v_0 setzen. In diesem Falle ist es nicht nötig, zunächst nach Formel (2) c_0 zu berechnen. Man kann vielmehr die Dissoziationskonstante unmittelbar aus den Formeln

$$\boldsymbol{K = \frac{K_w \cdot v_0}{c_0^2} = \frac{K_w \cdot v_0}{12{\cdot}6^2} \left(\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta v}\right)^2 \left(\frac{293}{T}\right)^2} \tag{10}$$

bestimmen.

Die Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten.

Sind die Aktivitätskoeffizienten von Eins verschieden, so ist die Hydrolysengleichung einer Säure zu formulieren

$$\frac{K_S}{K_w} = \frac{si \cdot f_{si}}{oh \cdot f_{oh} \cdot s},$$

die einer Base

$$\frac{K_B}{K_w} = \frac{bi \cdot f_{bi}}{h \cdot f_h \cdot b}.$$

Gemessen wird die wahre Konzentration der Hydrolysenprodukte am Ausgleichspunkt s_0 bzw. b_0, bestimmt wird also nach den Gleichungen (9) und (10) nicht K_S oder K_B, sondern

$$\frac{K_S \cdot f_{oh}}{f_{si}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{K_B \cdot f_h}{f_{bi}}.$$

Man sieht, dass dieser Wert nur dann merklich von dem wahren Wert der Konstante abweichen kann, wenn die Aktivitätskoeffizienten von $H^{\cdot}$ und $B^{\cdot}$ bzw. OH' und S' bei gleicher Gesamtionenkonzentration in der Lösung merklich voneinander verschieden sind.

Genauigkeit und Anwendungsgrenzen.

Mit der im experimentellen Teil beschriebenen Apparatur konnten die Potentiale auf ungefähr 0·2 Millivolt genau gemessen werden.

Bei Potentialschritten von 5 Millivolt bedeutet das einen Fehler von 4%. Die Unsicherheit in der Bestimmung eines einzelnen Reagenszusatzes konnte bei unseren Messungen noch etwas grösser sein, bei sehr kleinen Reagensmengen sogar bis zu 10% betragen. [Sie ist inzwischen durch Verwendung von Wägebüretten weitgehend vermindert worden[1]).] Da in die Dissoziationskonstante der Quotient $\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta v}$ quadratisch eingeht, ist für sie mit der doppelten Unsicherheit einer einzelnen Messung zu rechnen.

In zehn gemessenen Titrationsreihen des Pyridins mit je acht bis zehn Einzelbestimmungen belief sich die maximale Streuung auf 9, 9, 17, 19, 26, 22, 14, 11, 23, 23%, also Beträge, die hinter der oben abgeleiteten maximalen Fehlergrösse beträchtlich zurückbleiben.

Zu beachten ist, dass es sich dabei um reine Streuungserscheinungen handelt, während es, wie oben ausgeführt, ausserordentlich unwahrscheinlich ist, dass den Werten irgendwelche methodische, „gerichtete" Fehler anhaften. Es ist daher anzunehmen, dass der Mittelwert einer grösseren Messreihe mit einer durch die Fehlerrechnung angebbaren Wahrscheinlichkeit dem wahren Wert entspricht. Der mittlere Fehler einer Messreihe von acht bis zehn Einzeltitrationen betrug im Durchschnitt $\pm$ 2%.

Die Zulässigkeit des Messverfahrens an sich ist gegeben durch die Beziehung

$$\Delta v \ll v_0.$$

Lässt man einen Fehler von 1% zu, so muss demnach

$$v_0 > 100\, \Delta v$$

sein. Setzt man diese Forderung in Formel (10) ein, so erhält man eine Ungleichung für die Mindestgrösse der Dissoziationskonstante (für Potentialschritte von 5 Millivolt):

$$K > \frac{K_w \cdot 10^4 \cdot 25}{158{\cdot}5 \cdot v_0} \cdot \left(\frac{293}{T}\right)^2.$$

Für 20° und $K_w \sim 10^{-14}$ muss also, damit obige Bedingung erfüllt wird

$$K > \frac{1{\cdot}6}{v_0} \cdot 10^{-11}$$

sein.

---

[1]) Vgl. hierzu den Abschnitt über Gehaltsbestimmung der verwendeten Lösungen.

Gehaltsbestimmung der verwandten Lösungen.

Die in den abgeleiteten Formeln enthaltenen Grössen v_0 bzw. Δv entsprechen den Mengen zu bestimmender Substanz (Millimol) in der Gesamtmenge austitrierter Lösung bzw. im einzelnen Reagenszusatz, dividiert durch das Volumen der titrierten Lösung am Ausgleichspunkt. Zu ihrer Berechnung muss sowohl der Gehalt der Lösung von Stoff und Reagens, mit denen immer abwechselnd hinüber und herüber titriert wird, als auch das Ausgleichsvolumen jeder einzelnen Titration bekannt sein. Beides kennt man dann, wenn es gelingt, den Gehalt der zu untersuchenden Lösung — gemessen an der Konzentration des als bekannt anzunehmenden Reagens — zu ermitteln. Die Frage: mit welcher Genauigkeit können die Dissoziationskonstanten schwacher Säuren oder Basen bestimmt werden, ist also, von den oben besprochenen Einflüssen abgesehen, weiterhin noch abhängig von der Frage: mit welcher Genauigkeit können schwache Säuren oder Basen mit starken Basen oder Säuren gemessen werden (ausser in den Fällen, wo der Gehalt etwa aus der Einwaage an reiner Substanz bekannt ist). Es ist ferner zu untersuchen, wie weit ein Fehler in der Gehaltsbestimmung die Messung der Dissoziationskonstanten beeinflusst. Die Vergleichung von Stoff und Reagens lässt sich nun mit erheblich gesteigerter Genauigkeit durchführen, wenn man die erste Lösung mit der zweiten unter potentiometrischer Bestimmung des Endpunktes übertitriert, dann unmittelbar anschliessend mit der ersten Lösung zurücktitriert, und dieses Hin- und Hertitrieren einige Male wiederholt. Hierdurch wird erstens der Einfluss der während der Titration eintretenden Volumvermehrung ausgeglichen[1]), ebenso der Einfluss von Verzögerungserscheinungen, die etwa eine geringe Unsymmetrie der an sich symmetrisch verlaufenden Titrierreaktion hervorrufen könnten. Ferner wird durch die Mittelbildung aus einer grösseren Anzahl derart ermittelter Äquivalenzwerte das Äquivalenzverhältnis recht genau bestimmt.

Als Beleg seien Titrationen von Phenol ($K_S = 10^{-10}$) mit $NaOH$ in ungefähr $^1/_{10}$ norm. Lösung angeführt. Für die Bestimmung der Dissoziationskonstante wurden Reagenszusätze von je 0·5 cm³ angewandt, die Potentialschritte von etwa 3 Millivolt ergaben. Da bei derartig kleinen Reagensmengen das Maximum nicht sicher erkennbar ist, wurden je vier solcher Massteile zu grösseren Einheiten zusammen-

[1]) Hahn, Z. analyt. Ch. **76**, 146. 1929.

gefasst, und nun aus der Grösse der drei grössten Potentialschritte der Endpunkt durch graphische Interpolation ermittelt.

	Titriert wurde mit		Mittel
	Phenol	$NaOH$	
1 cm³ Phenol entspricht ··· cm³ $^1/_{10}$ norm. $NaOH$	0·9213	0·9054	0·9134
	0·9173	0·9018	0·9096
	0·9274	0·9057	0·9166
	0·9144	0·9085	0·9115
	0·9318	0·9099	0·9209
Mittel	0·9224	0·9063	0·9144

Man erkennt deutlich, dass die Werte beim Titrieren mit Phenol stets etwas grösser sind als beim Titrieren mit Natronlauge, die Mittelwerte aus zwei aufeinanderfolgenden Bestimmungen aber nur sehr geringe Schwankungen zeigen. So beträgt die maximale Abweichung zwischen diesen Mittelwerten nur 1·2 %, der mittlere Fehler des Gesamtmittels nur 0·21 %.

Eine recht eigenartige Erscheinung zeigt sich bei der Borsäure. Auch hier weichen die Gehaltswerte, die für die Borsäurelösung einmal durch Titrieren von Borsäure mit Natronlauge, andererseits durch Titrieren von Natronlauge mit Borsäure ermittelt werden, nicht stärker voneinander ab als in allen anderen Fällen. Man sollte also annehmen, dass durch potentiometrische Titrierung der Gehalt einer Borsäurelösung genau ermittelt werden kann. Trotzdem weichen die durch Titration bestimmten Gehaltswerte von den Werten, die aus der Einwaage berechnet wurden — und diese stimmen mit den Werten überein, welche durch Titration unter Zusatz von Mannit erhalten werden können —, um mehrere Prozent ab, derart, dass die Borsäurelösung ohne Zusatz von Mannit zu viel Natronlauge verbraucht. Diese Erscheinung ist schon von v. Liempt beobachtet worden[1]). Die Deutung, dass ein Carbonatgehalt der verwendeten Lauge daran schuld sein könnte, trifft nicht zu, da die gleiche Erscheinung auch bei unseren Versuchen beobachtet wurde, bei denen eine sicher carbonatfreie Lauge Verwendung fand. Diese Unsicherheit in der Gehaltsbestimmung der angewandten Borsäurelösung ist aber wiederum ohne Einfluss auf die Messung der Dissoziationskonstante, wenn man das Mittel aus zwei „inversen" Titrationen betrachtet. Der Faktor der

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **39**, 358. 1920. Ferner E. Müller, Elektrometrische Massanalyse, S. 151 bis 152. 1923.

Borsäurelösung kommt in der zur Berechnung der Dissoziationskonstante dienenden Formel einmal im Zähler, einmal im Nenner vor. Ist die Abweichung des benutzten Faktors vom unbekannten wahren Wirkungswert der Lösung nur so gross, dass das arithmetische dem geometrischen Mittel gleichgesetzt werden darf, dann fällt diese Unsicherheit aus dem Ergebnis heraus.

Mehrwertige Säuren und Basen. Ampholyte. Gemische.

Die Anwendbarkeit des Verfahrens ist nicht auf die Messung einwertiger Säuren und Basen beschränkt. Man kann in völlig entsprechender Weise unmittelbar messen:

Quotienten aus Dissoziationskonstanten verschieden starker Säuren bzw. Basen, selbstverständlich auch den Quotienten der Dissoziationskonstanten einer zweiwertigen Säure oder Base;

das Produkt der Dissoziationskonstanten K_S und K_B eines Ampholyten;

eine der beiden, und in günstigen Fällen auch beide Einzelkonstanten einer zweiwertigen Säure oder Base bzw. eines Ampholyten.

Es ist nicht erforderlich, für alle diese Fälle die Beziehung zwischen Reagensüberschuss v, dem potentialbestimmenden Quotienten $\frac{h}{h_0}$ und der Konzentration c_0, die durch Bestimmung der Potentialänderung gemessen wird, in der gleichen ausführlichen Weise abzuleiten, wie es oben geschehen ist. Es genügt in jedem Falle anzunehmen, dass das Reaktionsgleichgewicht an dem betrachteten Ausgleichspunkt völlig nach einer Seite verschoben sei, dann die Umsetzungen zu betrachten, die eintreten müssen, da die Reaktionen bis zu einem gewissen Grade umkehrbar sind, und nun die Stoffe, die sich in veränderlicher Menge bilden, so zu ordnen, dass für sie den Bedingungen: gleiche Ausgleichskonzentration und Umsatz im Molarverhältnis 1:1 genügt ist. Es gilt z. B. für ein äquimolares Gemisch des Salzes einer stärkeren Säure HS und der schwächeren freien Säure HX, und völlig entsprechend für das primäre Salz einer zweibasischen Säure:

Ausgangszustand: S', HX, H_2O,

Gleichgewichte:
$$S' + HX \rightleftarrows HS + X'$$
$$S' + H_2O \rightleftarrows HS + OH'$$
$$H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH',$$

Reaktionsgleichung:

$$[\underset{s}{nHS} + (1-n)\underset{h}{H^{\cdot}}] + [\underset{xi}{mX'} + (1-m)\underset{oh}{OH'}] \rightleftarrows \underset{si}{nS'} + \underset{x}{mHX} + (1-m)H_2O.$$

Bestimmbar ist:
$$c_0 = s_0 + h_0 = xi_0 + oh_0.$$

Hierbei ist
$$h_0 \leqq 0.01\, s_0, \qquad \text{falls } \frac{v_0}{K_1} \geqq 100$$

und
$$oh_0 \leqq 0.01\, xi_0, \qquad \text{falls } \frac{v_0 \cdot K_2}{K_w} \geqq 100.$$

Für den Quotienten der beiden Dissoziationskonstanten erhält man also die Bestimmungsgleichung:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{si_0^2}{s_0^2} = \frac{x_0^2}{xi_0^2} = \frac{(v_0 - c_0)^2}{c_0^2} \tag{11}$$

oder auch

$$\frac{K_1}{K_2} \sim \frac{v_0^2}{c_0^2} = \frac{v_0^2}{12{\cdot}6^2}\left(\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta v}\right)^2\left(\frac{293}{T}\right)^2, \tag{12}$$

falls der Hydrolysengrad der stärkeren Säure gegenüber der Konzentration ihrer Ionen vernachlässigt werden kann[1]). Man beachte, dass K_2 in dieser Formel genau die gleiche Rolle spielt wie K_w bei der Bestimmung einer einwertigen Säure oder Base, abgesehen davon, dass die Konzentration der schwächeren Säure ebenfalls in die Formel eingeht, also $v_0 - c_0$ durch $(v_0 - c_0)^2$ ersetzt wird.

Diese Beziehung gestattet es, solche Säuren oder Basen zu messen, die für die unmittelbare Bestimmung, d. h. bezogen auf Wasser als Vergleichssäure oder -base, zu stark sind. Versucht man, Essigsäure in rein wässeriger Lösung zu titrieren, so dürfen die Reagenszusätze, um maximale Potentialschritte von 5 Millivolt zu ergeben, nur etwa $3 \cdot 10^{-6}$ Millimol $\cdot$ cm^{-3} betragen. Es werden hierbei wesentlich zu niedrige und ausserordentlich stark schwankende Werte für die Dissoziationskonstante erhalten, vermutlich, weil in der schlecht gepufferten Lösung durch Adsorption an den Gefässwänden Konzentrationsänderungen eintreten. Dass derartige Adsorptionserscheinungen den Potentialgang abflachen müssen, ist bekannt[2]), dass sie hier in stark wechselndem Masse eintreten und dadurch ein beträchtliches Schwanken der Ergebnisse hervorrufen, scheint durchaus ver-

[1]) Berücksichtigt man auch hier die Aktivitätskoeffizienten, so lautet Gleichung (12) $\frac{K_1 \cdot f_2}{K_2 \cdot f_1} = \frac{v_0^2}{12{\cdot}6^2} \cdot \left(\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta v}\right)^2\left(\frac{293}{T}\right)^2$.

[2]) E. Lange und E. Schwartz, Z. physikal. Ch. **155**, 32. 1926.

ständlich. Misst man dagegen Essigsäure gegen das seinerseits sehr gut bestimmbare Phenol, so sind jetzt Reagenszusätze von ungefähr $3 \cdot 10^{-5}$ Millimol · cm^{-3} erforderlich. Der in dieser Weise für Essigsäure erhaltene Wert, $204 \cdot 10^{-5}$, stimmt ausgezeichnet mit den bekannten überein.[1])

Genauigkeit und Anwendungsgrenzen.

Der Quotient der Dissoziationskonstanten ist mit der gleichen Genauigkeit bestimmbar, wie die Dissoziationskonstante einer einwertigen Säure oder Base. Die Messung der stärkeren Säure ist mit der Summe der Fehler aus der Messung des Quotienten und der der schwächeren Säure behaftet. Man wird also in diesem Falle, um die stärkere mit der üblichen Genauigkeit zu erhalten, von der schwächeren eine grössere Anzahl Messreihen ausführen müssen.

Die Bedingung $\Delta v \leqq 0{\cdot}01\, v_0$ ergibt, in Formel (12) eingesetzt, die Grenze für die Anwendbarkeit des Messverfahrens. Sie liegt bei

$$\frac{K_1}{K_2} \geqq 1{\cdot}6 \cdot 10^3.$$

Es fragt sich ferner, wann es gelingt, die schwächere Säure zu messen, ohne dass die Messung durch die gleichzeitige Anwesenheit der stärkeren gefälscht wird. Die Bedingung hierfür ist, dass am Ausgleichspunkt der schwächeren Säure HX $s_0 < 0{\cdot}01\, x_0$ ist. Sie ist erfüllt, falls

$$\frac{K_1}{K_2} > 100 \cdot$$

Bedingung dafür, dass die schwächere gemessen werden kann, ist, wie bei der einbasischen Säure abgeleitet,

$$K_2 \geqq \frac{1{\cdot}6}{v_0} \cdot 10^{-11}$$ [2]),

dafür, dass tatsächlich der Quotient $\frac{K_1}{K_2}$ ermittelt wird, ohne dass das Ionenprodukt des Wassers in die Bestimmung eingeht,

$$K_2 \geqq \frac{10^{-12}}{v_0} \cdot$$

---

[1]) Anmerkung bei der Korrektur. Die Dissoziationskonstante der Essigsäure kann auch durch Umkehrtitrationen von Natriumacetat mit Salzsäure ermittelt werden; hierbei ergibt sich $2{\cdot}35 \cdot 10^{-5}$. Der Quotient beider Werte muss gleich $f_h \cdot f_{oh}$ sein. Er ist 0·87, während sich aus den Literaturwerten $0{\cdot}91 \times 0{\cdot}94 = 0{\cdot}85$ ergibt. [2]) Bei kleinerem K_2 ist die Messung selbstverständlich noch möglich, nur wird dann entweder die Bedingung $\Delta v \leqq 0{\cdot}01\, v_0$ nicht erfüllt sein, oder es wird $\Delta \varepsilon_{max} < 5$ Millivolt werden, so dass die Genauigkeit der Bestimmung geringer ist.

Ist die zweite Dissoziationskonstante so klein, dass bei der Absättigung der zweiten Säure überhaupt kein erkennbarer Höchstwert der Potentialänderung mehr auftritt, so lässt es sich nicht ohne weiteres entscheiden, ob am ersten Ausgleichspunkt der Quotient $\frac{K_1}{K_w}$ oder $\frac{K_1}{K_2}$ bestimmt wird.

Dieser Fall liegt z. B. bei der Borsäure vor. Die Existenz von beständigen Orthoboraten lässt die Borsäure als mehrbasische Säure erscheinen, bei der Neutralisation kann aber nur die Absättigung des ersten Wasserstoffatoms gefasst werden. Die Bestimmung der ersten Dissoziationskonstante ist also mit der Unsicherheit behaftet, dass sich vorläufig nicht entscheiden lässt, ob sie auf K_w oder eine zweite Dissoziationskonstante der Borsäure zu beziehen ist, die merklich grösser als 10^{-14} sein könnte. Die Frage müsste sich in der Weise beantworten lassen, dass durch Titration von Essigsäure neben Borsäure die erste Dissoziationskonstante der Borsäure in ihrer relativen Grösse zur Konstante der Essigsäure bestimmt wird. Die Versuche sollen in dieser Richtung fortgesetzt werden.

2. Ausführung der Messungen.

Die Wasserstoffionenaktivitäten wurden teils an einer Chinhydron-, teils an einer Wasserstoffelektrode gemessen. Als Vergleichselektrode diente ein Silberblech in einer Suspension von $AgCl$ in gesättigter K_2SO_4-Lösung. Die Potentialmessung erfolgte durch Kompensation unter Verwendung eines Drehspulen-Zeigerinstruments der Firma Hartmann & Braun als Nullinstrument. Dieses besitzt zwei Wicklungen, eine von 540 Ω, an die die Spannung angelegt, und eine zweite von 5·5 Ω, die durch einen beigegebenen Dämpfungswiderstand kurzgeschlossen wurde. Das Instrument schwingt unter diesen Bedingungen nahezu aperiodisch und dabei genügend rasch. Seine Empfindlichkeit beträgt $4{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$ Amp. pro Skalenteil, sein Widerstand, wie oben erwähnt, ungefähr 500 Ω, während der restliche Teil dieses Kreises auf nicht mehr als 1000 Ω zu schätzen ist, so dass bei 2000 Ω Gesamtwiderstand 1 Skalenteil ungefähr 0·1 Millivolt entspricht. Als Kompensator diente ein Doppelkurbelrheostat, ebenfalls von Hartmann & Braun, vier Dekadensätze von Widerständen umfassend, so dass ein Zehntausendstel der angelegten Spannung abgelesen werden kann. Um die Skalenteile ungefähr gleich Millivolt zu machen, wurde ein Bleisammler über einen grösseren Widerstand

kurzgeschlossen und davon etwas weniger als die halbe Spannung abgezweigt. Der genaue Wert eines Skalenteils wurde vor und nach jeder Messreihe durch Abgleichen eines WESTON-Normalelements ermittelt.

Als Wasserstoffelektrode diente ein dünnes Platindrähtchen, das vor jeder Versuchsreihe gereinigt, ausgeglüht, in der üblichen bleihaltigen Platinlösung einige Sekunden (hauchdünn) platiniert und dann zunächst eine Weile in verdünnter Schwefelsäure kathodisch polarisiert wurde. Es befand sich im Innern eines etwa 1 cm weiten Rohres, dessen unteres Ende in die zu messende Lösung eintauchte. Nahe am oberen Ende des Rohres wurde durch einen seitlichen Ansatz Wasserstoff eingeleitet und zwar, im Gegensatz zu dem sonst üblichen Verfahren, auch während der Potentialmessung. Bei Beginn einer Messreihe dauerte es $^1/_2$ bis 1 Stunde, ehe die Elektrode konstante Einstellung ergab. Dann aber konnte wenige Minuten nach jedem Reagenszusatz das neue Potential einwandfrei abgelesen und nach Verstellen des Kompensators und unbeeinflusstem Wiederaufsuchen des Nullpunktes auf $\pm$ 0·2 Millivolt unverändert wiedergefunden werden.

Der Wasserstoff wurde im KIPPschen Apparat aus Zink und Schwefelsäure entwickelt, mit $KMnO_4$- und $HgCl_2$-Lösung gewaschen und über eine etwa 10 cm lange Schicht von Platinasbest geleitet, der in einem kleinen elektrischen Ofen auf etwa 400° erhitzt wurde, um möglicherweise noch vorhandene Spuren Sauerstoff zu entfernen. Dann trat der Wasserstoff durch ein Natronkalkrohr in eine Vorratsflasche, die mit einem etwa 30 cm höher gestellten Druckgefäss verbunden und mit Natronlauge gefüllt war. Aus diesem Gefäss wurde er durch ein fest gepresstes Wattefilter der Apparatur zugeleitet. Vor der Vorratsflasche war in den Gasstrom eine sehr enge Kapillare eingeschaltet, so dass der Wasserstoff die Reinigungsvorrichtung in ganz langsamem Strom durchstrich, und etwas stärkere Gasentnahme während der Messung sich in der Ruhezeit wieder ergänzte. Am Ende der Wasserstoffelektrode trat das Gas mit einer Geschwindigkeit von etwa einer Blase pro Sekunde in das Messgefäss aus.

Diese Anordnung hat vor dem üblichen Abstellen des Wasserstoffstroms nach jedem Reagenszusatz den Vorteil grosser Zeitersparnis. Sie würde für die Messung von absoluten Wasserstoffionenaktivitäten möglicherweise mit einem kleinen Fehler behaftet sein, da es immerhin denkbar ist, dass der Wasserstoff noch kleine Spuren

von Sauerstoff enthält, so dass das Reduktionspotential an der Elektrode dem Wasserstoffdruck nicht völlig entspricht. Man könnte diese Fehlerquelle bei der Messung von Wasserstoffionenaktivitäten vermeiden, indem man an der gleichen Elektrode bei gleichem Wasserstoffstrom eine Masssubstanz und die zu bestimmende Lösung nacheinander misst; hier, wo es sich nur darum handelt, die Aktivitätsänderungen in der Lösung zu bestimmen, fällt diese Schwierigkeit, wie eingangs erwähnt, ohne weiteres fort, so dass das Arbeiten mit strömendem Gas nur Vorteile mit sich bringt.

3. Ergebnis der Vorversuche.

Um das Messverfahren: Apparatur, Ansprechen der Wasserstoffelektrode und dergleichen zu erproben, wurden zunächst einige Messreihen bei Zimmertemperatur durchgeführt, bei denen nicht besonders auf Temperaturkonstanz sowie sorgfältigen Ausschluss von Kohlensäure geachtet wurde. Der Auswertung liegt für K_w der Wert 10^{-14} zugrunde. Die Ergebnisse sind:

Bestimmung	Zahl der Messungen	$\sqrt{K}$
AgCl	14	$1{\cdot}10 . 10^{-5}$

Bestimmung	Elektrode	Zahl der Messungen	K_B bzw. K_S
Pyridin	Chinhydron	12	$2{\cdot}13 \cdot 10^{-9}$
"	Wasserstoff	12	1·94
"	"	12	1·84
"	"	12	1·82
"	"	10	1·70
Chinolin	Chinhydron	2	$7{\cdot}1 \cdot 10^{-10}$
"	Wasserstoff	12	7·32
Anilin	"	10	$4{\cdot}55 \cdot 10^{-10}$
Borsäure	"	10	$7{\cdot}93 \cdot 10^{-10}$
Phenol	"	10	$1{\cdot}28 \cdot 10^{-10}$

Die Mittelwerte der Versuchsreihen stimmen so gut mit den in der Literatur angegebenen überein, und die Schwankungen innerhalb der Reihen fallen so deutlich in die Grössenordnung derjenigen Fehler, die durch Temperaturänderungen bedingt werden müssen, dass es gerechtfertigt und notwendig erschien, die Messungen bei sorgfältig festgelegten Versuchsbedingungen durchzuführen. Die Ergebnisse dieser genauen Messungen sind im folgenden zusammengestellt.

4. Die genauen Messreihen.

Gemessen wurden die Löslichkeit des Chlorsilbers (bei verschiedenen Temperaturen) und die Dissoziationskonstanten des Pyridins (ebenfalls bei verschiedener Temperatur), des Chinolins, Anilins, der Borsäure, des Phenols, der Essigsäure und Kieselsäure. Der rechnerischen Auswertung aller acidimetrischen Bestimmungen sind für p_w die im folgenden angegebenen Werte nach MICHAELIS zugrunde gelegt; für 0° bis 15° wurden sie durch rechnerische Extrapolation mit Hilfe der Reaktionsisochoren ergänzt:

$t =$	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°
$p_w =$	14·8316	·6226	·4244	·2364	·065	13·895	·725	·567	·420.

Bei der Auswertung der Reihen angewandtes Rechenverfahren.

Es sei:

r = der einzelne Reagenszusatz in Kubikzentimeter gemessen;

R = die Gesamtmenge Reagens, die am Ausgleich zugegeben ist, ebenfalls in Kubikzentimeter;

ϱ = die Normalität der Reagenslösung;

s, S, σ = die entsprechenden Grössen für die Stofflösung, es ist also $R \cdot \varrho = S \cdot \sigma$;

V = das Gesamtvolumen am Ausgleich. Falls die Lösungen ohne Wasserzusatz titriert werden, ist $V = R + S$;

$\Delta v = \frac{r \cdot \varrho}{V}$, falls mit Reagens;

$\Delta v = \frac{s \cdot \sigma}{V}$, falls mit Stoff titriert wird;

$v_0 = \frac{R \cdot \varrho}{V} = \frac{S \cdot \sigma}{V}$;

$v_0 = \frac{\varrho \cdot \sigma}{\varrho + \sigma}$ bei Titration ohne Wasserzusatz.

Die Normalität ϱ der Reagenslösung muss bekannt sein; σ kann, da ja jede Messung gleichzeitig eine potentiometrische Titration des Stoffes mit dem Reagens darstellt, aus der Messung selbst entnommen werden. Die so berechneten Werte sind in die Formeln einzusetzen:

Bei Säuren:

$$K_S = 6{\cdot}3 \cdot 10^{-17} (v_0 - oh_0) \left(\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta v}\right)^2 \left(\frac{293}{T}\right)^2 \cdot K_w \cdot 10^{14}$$

bzw. vereinfacht:

$$K_S \approx 6{\cdot}3 \cdot 10^{-17} \cdot v_0 \left(\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta v}\right)^2 \cdot K_w \cdot 10^{14} \left(\frac{293}{T}\right)^2 .$$

Bei Basen:

$$K_B = 6{\cdot}3 \cdot 10^{-17}\,(v_0 - h_0)\left(\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta v}\right)^2\left(\frac{293}{T}\right)^2 \cdot K_w \cdot 10^{14}$$

bzw.

$$K_B \approx 6{\cdot}3 \cdot 10^{-17} \cdot v_0 \left(\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta v}\right)^2\left(\frac{293}{T}\right)^2 K_w \cdot 10^{14}$$

$$oh_0 \text{ bzw. } h_0 = c_0 = \frac{12.6 \cdot \Delta v}{\Delta\varepsilon}.$$

a) *AgCl* (Messreihen 1 bis 7).

Volumen am Endpunkt: 106 bis 150 cm³ [1]).

Reagenszusätze: 0·2 bis 0·4 cm³ ¹/₅₀₀ norm. Lösung = 3 bis $8 \cdot 10^{-6}$ Millimol · cm⁻³.

$\Delta\varepsilon_{max}$: 3·1 bis 6·3 Millivolt.

Beispiel: Reihe 6. *AgCl* bei 35°.

Vorgelegt 100 cm³ Wasser; dazu kamen:

	Ag˙ cm³	Cl′ cm³	Δε Teile
	4·0	0·0	
a)		0·4	3·1
		0·8	4·6
		1·2	4·2
		1·6	4·9
		2·0	5·3
		2·4	5·4
		2·8	5·5* [2])
		3·2	5·4
		3·6	5·6
		4·0	4·8
		4·4	4·5
		4·8	4·4
b)	4·4		3·7
	4·8		4.1
	5·2		4·1
	5·6		4·4
	6·0		4·9*
	6·4		3·9
	6·8		4·4
	7·2		3.6
	7·6		3·9
	8·0		3·6
	8·4		3·6
	8·8		2·9

	Ag˙ cm³	Cl′ cm³	Δε Teile
c)		5·2	4·2
		5·6	4·3
		6·0	4·6
		6·4	4·8
		6·8	5·5
		7.2	4·8*
		7·6	5·0
		8.0	5·0
		8·4	4·3
		8·8	3·5
		9·2	3.2
		9·6	4·0
d)	9·2		2·3
	9·6		3·1
	10·0		3·3
	10·4		3·7
	10.8		4·4
	11·2		4·2
	11·6		4·0
	12·0		4·2*
	12·4		5·2
	12·8		4·4
	13·2		3·8
	13·6		3·3
	14·0		3·3

	Ag˙ cm³	Cl′ cm³	Δε Teile
e)		10·0	4·1
		10·4	4·1
		10·8	4·3
		11·2	4·6
		11·6	5·4*
		12·0	4·7
		12·4	4·3
		12·8	4·2
		13·2	4·0
		13·6	3·5
f)	14·4		3·1
	14·8		3·8
	15·2		3·8
	15·6		3·8*
	16·0		3·7
	16·4		3·5
	16·8		3·7
	17·2		3·8
	17·6		3·7
	18·0		3·6
	18·4		3·3
	18·8		2·8

	Ag˙ cm³	Cl′ cm³	Δε Teile
g)		14·0	4·3
		14·4	3·8
		14·8	3·8
		15·2	4·2
		15·6	4·5
		16·0	4·5*
		16·4	4·4
		16·8	4·1
		17·2	3·7
		17·6	3·5
		18·0	3.0
h)	19·2		3·1
	19·6		3·4
	20·0		2·8
	20·4		3·8
	20·8		3·0
	21·2		3·6
	21·6		3·2
	22·0		3·4
	22·4		3·7*
	22·8		3·6
	23·2		3·3
	23·6		3·0

Ag˙ = 0·001880 norm. Cl′ = 0·002334 norm.
Normalelement: 1·018 Millivolt = 1·0327 Teile.

[1]) 100 cm³ H_2O und maximal je 25 cm³ ungefähr ¹/₅₀₀ norm. Chlorid- und Silberlösung, so dass 1 cm³ Titrierlösung höchstens $3 \cdot 10^{-4}$ Millimol suspendiertes *AgCl* enthielt. [2]) Mit * ist der Potentialschritt bezeichnet, in dem nach der

Berechnung:

	Messung							
	a	b	c	d	e	f	g	h
V	106·6	110·6	115·8	121·4	125·4	129·0	134·6	140·2
$\varDelta\varepsilon_{max}$	5·6	4·9	5·5	5·2	5·4	3·8	4·5	3·8
$\varDelta\varepsilon_{korr}$	5·65	4·44	5·18	4·54	4·92	3·80	4·47	3·53
c_0	2·08	2·06	2·09	1·83	2·03	2·06	2·08	$2·04 \cdot 10^{-5}$

c_0 im Mittel $2·03 \cdot 10^{-5}$.

Zusammenstellung der Ergebnisse der Chloridtitrationen.

		Messung									
		a	b	c	d	e	f	g	h	i	k
Reihe 1 Temp. 15°	$f_{Ag^{\cdot}} = 0·001880$ $f_{Cl'} = 0·002334$ Normalelement: 1·018 Millivolt = 1·0330 Teile										
	$\varDelta v$	0·2	0·2	0·2	0·2	0·2	0·2	0·2	0·2		
	V	107·1	109·9	111·9	114·5	107·1	109·7	112·3	114·1		
	$\varDelta\varepsilon_{max}$	6·9	5·3	6·5	5·1	7·7	5·2	6·1	5·3		
	$\varDelta\varepsilon_{korr}$	6·32	4·99	5·98	4·67	6·28	4·96	6·02	4·92		
	c_0	0·867	0·862	0·877	0·884	0·872	0·868	0·868	$0·842 \cdot 10^{-5}$		
	c_0 im Mittel $0·868 \cdot 10^{-5}$.										
Reihe 2 Temp. 20°	$f_{Ag^{\cdot}} = 0·001880$ $f_{Cl'} = 0·001880$ Normalelement: 1·018 Millivolt = 1·0385 Teile (a—c). 1·0436 Teile (d—k)										
	$\varDelta v$	0·2	0·2	0·2	0·2	0·2	0·2	0·2	0·2	0·2	0·2
	V	106·3	109·9	112·9	106·1	108·7	112·7	115·5	119·1	105·9	112·9
	$\varDelta\varepsilon_{max}$	4·4	4·2	3·9	5·4	4·7	4·1	4·3	4·1	4·7	4·5
	$\varDelta\varepsilon_{korr}$	4·13	3·97	3·58	4·69	4·08	3·86	3·84	3·91	4·54	4·11
	c_0	1·10	1·11	1·20	1·00	1·09	1·12	1·09	1·04	1·01	$1·05 \cdot 10^{-5}$
	c_0 im Mittel $1·08 \cdot 10^{-5}$.										

Zusammenfassung mehrerer Massteile der Ausgleichspunkt zu vermuten ist; da die möglichen Messfehler die Unterschiede zwischen den kleinen Potentialschritten überdecken, ist dies nicht stets der grösste der gemessenen Potentialschritte. Für diese Lage des Ausgleichs ist dann der Potentialgang so korrigiert, wie dies auf S. 376 (und S. 369—370 der vorhergehenden Mitteilung) angegeben ist. Die Zusammenstellung der gemessenen grössten Schritte und der korrigierten zeigt keine besonders starken Unterschiede.

		Messung									
		a	b	c	d	e	f	g	h	i	k
Reihe 3 Temp. 20°	$f_{Ag^{\cdot}} = 0{\cdot}001880$ $f_{Cl'} = 0{\cdot}001880$ Normalelement: 1·018 Millivolt = 1·0478 Teile										
	$\varDelta v$	0·2	0·2	0·2	0·2	0·2	0·2				
	V	106·1	109·1	112·5	115·9	118·1	121·5				
	$\varDelta \varepsilon$ max	5·2	4·0	4·3	4·4	3·9	3·8				
	$\varDelta \varepsilon$ korr	4·41	3·92	3·95	3·89	3·67	3·53				
	c_0	1·04	1·14	1·10	1·08	1·13	$1{\cdot}14 \cdot 10^{-5}$				
	c_0 im Mittel $1{\cdot}11 \cdot 10^{-5}$.										
Reihe 4 Temp. 25°	$f_{Ag^{\cdot}} = 0{\cdot}001880$ $f_{Cl'} = 0{\cdot}001880$ Normalelement: 1·018 Millivolt = 1·0481 Teile										
	$\varDelta v$	0·2	0·2	0·3	0·3	0·3	0·3	0·2	0·2	0·3	0·3
	V	106·3	109·9	114·2	118·1	122·6	126·8	106·3	110·1	113·1	117·0
	$\varDelta \varepsilon$ max	3·8	3·6	5·0	4·7	5·1	4·6	3·7	3·6	5·1	4·9
	$\varDelta \varepsilon$ korr	3·60	3·13	4·85	4·58	4·93	4·23	3·42	3·38	4·96	4·62
	c_0	1·30	1·44	1·34	1·38	1·23	1·39	1·36	1·33	1·33	$1{\cdot}38 \cdot 10^{-5}$
	c_0 im Mittel $1{\cdot}35 \cdot 10^{-5}$.										
Reihe 5 Temp. 30°	$f_{Ag^{\cdot}} = 0{\cdot}001880$ $f_{Cl'} = 0{\cdot}002334$ Normalelement: 1·018 Millivolt = 1·0316 Teile										
	$\varDelta v$	0·2	0·3	0·3	0·3	0·3	0·3	0·3	0·3	0·3	0·4
	V	107·0	113·0	120·0	122·7	125·7	129·6	133·2	138·0	143·7	150·7
	$\varDelta \varepsilon$ max	4·1	5·1	5·4	4·0	4·7	4·7	4·5	3·5	4·2	4·3
	$\varDelta \varepsilon$ korr	4·1	4·91	4·80	3·76	4·59	3·83	4·18	3·36	3·35	4·05
	c_0	1·40	1·67	1·61	1·61	1·60	1·50	1·66	1·61	1·55	$1{\cdot}63 \cdot 10^{-5}$
	c_0 im Mittel $1{\cdot}58 \cdot 10^{-5}$.										
Reihe 6 Temp. 35°	Diese Reihe wurde bereits als Beispiel einer Chloridmessung wiedergegeben.										
Reihe 7 Temp. 40°	$f_{Ag^{\cdot}} = 0{\cdot}001880$ $f_{Cl'} = 0{\cdot}002334$ Normalelement: 1·018 Millivolt = 1·0322 Teile										
	$\varDelta v$	0·3	0·4	0·4	0·4	0·4	0·4	0·4	0·4	0·4	0·4
	V	107·1	110·0	117·6	121·2	107·0	110·6	114·6	119·0	123·8	128·8
	$\varDelta \varepsilon$ max	3·9	3·8	3·8	4·4	5·0	4·2	4·7	4·1	4·5	3·6
	$\varDelta \varepsilon$ korr	3·60	3·52	3·45	4·30	4·36	3·98	4·27	3·73	4·28	3·37
	c_0	2·48	2·65	2·53	2·44	2·73	2·33	2·60	2·31	2·40	$2{\cdot}36 \cdot 10^{-5}$
	c_0 im Mittel $2{\cdot}48 \cdot 10^{-5}$.										

Errechnet man aus den Schwankungen der Einzelwerte in den angegebenen Messreihen die mittleren Fehler der Mittelwerte, so findet man hierfür Grössen von 0·5 bis 1·8%. Diese gute Übereinstimmung lässt es gerechtfertigt erscheinen, die Reihen zur Berechnung der Konstanten in der Formel

$$p_{AgCl} = -\log c_0 = \frac{A}{T} - B \cdot \log T + C \tag{13}$$

zu verwenden, die theoretisch die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur darstellen soll. Sie ergeben sich zu:

$$A = 19{\cdot}279 \quad B = 12{\cdot}253 \quad C = 35{\cdot}1258.$$

Die folgende Tabelle gibt die Mittelwerte der Messreihen und die nach der Formel berechneten Werte.

Temperatur	15°	20°	25°	30°	35°	40°
c_0 als Mittel der Messreihe	$0{\cdot}86_8$	{1·08 / 1·11}	1·35	1·58	2·03	$2{\cdot}48 \cdot 10^{-5}$
c_0 berechnet	$0{\cdot}87_8$	1·08	1·34	1·64	2·02	$2{\cdot}46 \cdot 10^{-5}$

Aus der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit lässt sich nach der Formel

$$L = 2\,RT^2 \frac{dc_0}{c_0 \cdot dT} \quad (L = \text{Lösungswärme})$$

die Lösungswärme des Chlorsilbers berechnen. Legt man für c_0 bei den Temperaturen 19·5°, 20° und 20·5° die aus Formel (13) gewonnenen Werte 1·062, 1·085 und $1{\cdot}108 \cdot 10^{-5}$ zugrunde, für $dc_{0_{20°}}$ bei 1° Temperaturänderung im Mittel also $0{\cdot}046 \cdot 10^{-5}$, so ergibt sich die Lösungswärme bei 20° zu — 14460 cal. Auf gleiche Weise erhält man für die Temperaturen 15° und 25° die Werte — 14630 und — 14760 cal. Es sei zum Vergleich erwähnt, dass nach anderer Methode L zu — 15750 cal bestimmt wurde[1]).

b) Pyridin (Messreihen 8 bis 17).

Salzkonzentration am Endpunkt: ~ $^1/_{20}$ norm.

Volumen am Endpunkt: 81 bis 109 cm³.

Reagenszusätze: 0·1 bis 0·2 cm³ $^1/_{10}$ norm. Lösung = 1 bis $2 \cdot 10^{-4}$ Millimol · cm⁻³.

$\Delta \varepsilon_{max}$: 2·4 bis 5·7 Millivolt.

---

1) Petersen, Z. physikal. Ch. 4, 384. 1889.

Beispiel: Reihe 13. Pyridin bei 25°.

	HCl cm³	Py cm³	$\Delta\varepsilon$ Teile
a)	40·0	40·2	4·2
		40·4	4·8
		40·6	5·4
		40·8	5·8*
		41.0	5·6
		41·2	5·5
		41·4	5·0
		41·6	5·0
		41·8	4·4
		42·0	4·0
		42·2	3·2
		42·4	
b)	40·2		3·8
	40·4		4·6
	40·6		4·2
	40·8		5·1
	41·0		5·0
	41·2		5·6
	41·4		5·9*
	41·6		5·1
	41·8		5·6
	42·0		5·0
	42·2		4·0
	42·4		3·7
	42·6		3·1

	HCl cm³	Py cm³	$\Delta\varepsilon$ Teile
c)		42·6	3·6
		42·8	3·7
		43·0	4·2
		43·2	4·3
		43·3	2·3
		43·4	2·7
		43·5	2·6
		43·6	2·6
		43·7	2·9*
		43·8	2·7
		43·9	2·8
		44·0	2·5
		44·1	2·4
		44·2	2·5
		44·3	2·3
		44·4	2·1
		44·5	2·1
d)	42·7		3·1
	42·8		2·0
	42·9		2·8
	43·0		2·5
	43·1		2·6
	43·2		2·7
	43·3		2·8
	43·4		2·8*
	43·5		3·0
	43·6		2·5
	43·7		2·4
	43·8		2·6
	43·9		2·2
	44·0		2·1
	44·1		1·9

	HCl cm³	Py cm³	$\Delta\varepsilon$ Teile
e)		44·6	1·8
		44·7	2·1
		44·8	2·0
		44·9	2·6
		45·0	2·6
		45·1	2·4
		45·2	2·4
		45·3	2·7*
		45·4	2·6
		45·5	2·5
		45·6	2·0
		45·7	2·2
		45·8	2·4
		45·9	2·1
		46·0	2·2
f)	44·3		2·4
	44·4		2·9
	44·5		2·6
	44·6		2·9
	44·7		2·5
	44·8		2·9*
	44·9		2·6
	45·0		2·5
	45·1		2·6
	45·2		2·4
	45·3		2·3
	45·4		2·1
	45·5		1·8
	45·6		

	HCl cm³	Py cm³	$\Delta\varepsilon$ Teile
g)		46·2	4·7
		46·4	4·6
		46·6	5·0
		46·8	4·9*
		47·0	5·0
		47·2	4·6
		47·4	4·6
		47·6	4·3
		47·8	3·8
		48·0	3·6
		48·2	3·0
h)	45·8		3·9
	46·0		4·2
	46·2		4·1
	46·4		4·3
	46·6		5·1
	46·8		5·4*
	47·0		4·3
	47·2		4·4
	47·4		4·4
	47·6		4·3
	47·8		4·0
	48·0		3·6

	HCl cm³	Py cm³	$\Delta\varepsilon$ Teile
i)		48·4	3·3
		48·6	3·5
		48·8	3·9
		49·0	4·1
		49·2	4·3
		49·4	5·0*
		49·6	4·1
		49·8	4·5
		50·0	4·3
		50·2	3·9
k)	48·2		5·1
	48·4		5·3*
	48·6		4·2
	48·8		4·8
	49·0		4·5
	49·2		4·6
	49·4		4·3
	49·6		4·1

HCl-Lösung = 0·1017 norm. Pyridinlösung = 0·0990 norm.
Normalelement: 1·018 Millivolt = 1·0420 Teile.

Berechnung:

	Messung									
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k
V	80·9	83·7	86·3	87·9	89·4	90·9	92·3	94·9	97·3	98.5
$\Delta\varepsilon_{max}$	5·8	5·9	2·9	3·0	2·7	2·9	5·0	5·4	5·0	5·3
$\Delta\varepsilon_{korr}$	5·68	5·67	2·75	2·80	2·54	2·71	4·90	4·98	4·59	4·96
K_B	2·00	2·02	2·13	2·17	1·95	2·18	1·94	2·00	1·89	$2·14 \cdot 10^{-9}$

K_B im Mittel $2·04 \cdot 10^{-9}$.

Zusammenstellung der Ergebnisse der Pyridintitrationen.

		Messung									
		a	b	c	d	e	f	g	h	i	k
Reihe 8, Temp. 0°	$f_{HCl} = 0·0770$						$f_{\text{Pyridin}} = 0·0996$				
	Normalelement: 1·018 Millivolt = 1·0497 Teile										
	Δv	0·1	0·1	0·1	0·1	0·1	0·1	0·2	0·1	0·2	0·1
	V	92·0	93·4	95·0	96·7	98·6	100·6	102·8	104·9	106·9	108·8
	$\Delta\varepsilon_{\text{max}}$	2·9	3·7	2·7	3·4	2·8	3·3	5·3	3·2	4·7	3·1
	$\Delta\varepsilon_{\text{korr}}$	2·78	3·48	2·64	3·31	2·57	3·21	4·91	3·01	4·73	3·03
	K_B	0·482	0·465	0·463	0·451	0·473	0·459	0·469	0·439	0·471	0·478 · 10^{-9}
	K_B im Mittel 0·465 · 10^{-9}.										
Reihe 9, Temp. 5°	$f_{HCl} = 0·0770$						$f_{\text{Pyridin}} = 0·0993$				
	Normalelement: 1·018 Millivolt = 1·0497 Teile										
	Δv	0·2	0·1	0·2	0·1	0·2	0·1				
	V	91·5	93·3	96·0	97·7	99·9	102·2				
	$\Delta\varepsilon_{\text{max}}$	5·4	3·5	5·2	3·3	4·9	3·0				
	$\Delta\varepsilon_{\text{korr}}$	5·20	3·21	5·02	3·08	4·85	2·80				
	K_B	0·650	0·618	0·666	0·624	0·674	0·564 · 10^{-9}				
	K_B im Mittel 0·633 · 10^{-9}.										
Reihe 10, Temp. 10°	$f_{HCl} = 0·0770$						$f_{\text{Pyridin}} = 0·0992$				
	Normalelement: 1·018 Millivolt = 1·0496 Teile										
	Δv	0·2	0·1	0·2	0·1	0·2	0·1	0·2	0·1		
	V	91·9	93·7	95·8	97·3	99·4	100·9	102·1	104·7		
	$\Delta\varepsilon_{\text{max}}$	5·0	3·3	4·8	2·9	4·7	3·0	4·5	3·0		
	$\Delta\varepsilon_{\text{korr}}$	4·82	3·14	4·73	2·80	4·63	2·87	4·34	2·80		
	K_B	0·857	0·912	0·897	0·782	0·925	0·883	0·858	0·905 · 10^{-9}		
	K_B im Mittel 0·877 · 10^{-9}.										
Reihe 11, Temp. 15°	$f_{HCl} = 0·0770$						$f_{\text{Pyridin}} = 0·0993$				
	Normalelement: 1·018 Millivolt = 1·0486 Teile										
	Δv	0·2	0·1	0·2	0·1	0·2	0·1	0·2	0·1	0·2	0·1
	V	91·6	93·2	94·9	96·6	98·8	101·5	102·7	104·5	106·4	108·0
	$\Delta\varepsilon_{\text{max}}$	4·9	3·0	4·8	3·0	4·4	2·9	4·6	3·2	4·5	2·8
	$\Delta\varepsilon_{\text{korr}}$	4·66	2·96	4·50	2·76	4·35	2·64	4·20	2·70	4·20	2·42
	K_B	1·19	1·19	1·19	1·11	1·20	1·13	1·21	1·25	1·30	1·07 · 10^{-9}
	K_B im Mittel 1·18 · 10^{-9}.										
Reihe 12, Temp. 20°	$f_{HCl} = 0·1017$						$f_{\text{Pyridin}} = 0·0989$				
	Normalelement: 1·018 Millivolt = 1·0475 Teile										
	Δv	0·1	0·1	0·1	0·1	0·1	0·1	0·1	0·1	0·1	0·1
	V	80·9	82·9	84·4	85·7	86·8	82·8	84·4	85·8	87·4	88·7
	$\Delta\varepsilon_{\text{max}}$	3·1	3·2	3·0	3·2	2·9	3·5	3·0	3·2	2·9	3·2
	$\Delta\varepsilon_{\text{korr}}$	3·00	3·01	2·88	2·96	2·82	3·10	2·76	3·06	2·76	3·06
	K_B	1·55	1·55	1·55	1·60	1·57	1·64	1·42	1·71	1·53	1·83 · 10^{-9}
	K_B im Mittel 1·60 · 10^{-9}.										

		Messung									
		a	b	c	d	e	f	g	h	i	k
Reihe 13 Temp. 25°	Das Beispiel der Pyridinmessungen am Anfang dieses Abschnitts.										
Reihe 14 Temp. 30°	$f_{HCl} = 0{\cdot}1017$ $f_{Pyridin} = 0{\cdot}0990$ Normalelement: 1·018 Millivolt = 1·0432 Teile										
	Δv	0·1	0·1	0·1	0·1	0·2	0·2	0·2	0·2		
	V	80·7	82·4	84·4	85·9	88·1	90·3	92·5	94·7		
	$\Delta\varepsilon_{max}$	3·0	2·9	2·7	2·7	5·2	5·4	4·7	5·1		
	$\Delta\varepsilon_{korr}$	2·85	2·72	2·63	2·61	4·98	5·08	4·75	4·86		
	K_B	2·86	2·57	2·66	2·58	2·60	2·70	2·61	$2{\cdot}71 \cdot 10^{-9}$		
	K_B im Mittel $2{\cdot}66 \cdot 10^{-9}$.										
Reihe 15 Temp. 35°	$f_{HCl} = 0{\cdot}0826$ $f_{Pyridin} = 0{\cdot}0989$ Normalelement: 1·018 Millivolt = 1·0383 Teile										
	Δv	0·2	0·2	0·2	0·2	0·2	0·2	0·2	0·2	0·2	0·2
	V	88·1	90·1	92·7	95·9	98·5	101·3	87·9	90·9	93·3	95·5
	$\Delta\varepsilon_{max}$	4·3	5·0	4·2	4·9	4·0	4·5	4·5	5·3	4·0	4·6
	$\Delta\varepsilon_{korr}$	4·12	5·03	4·00	4·60	3·81	4·45	4·27	4·80	4·01	4·53
	K_B	3·23	3·51	3·37	3·32	2·74	3·47	3·45	3·25	3·43	$3{\cdot}20 \cdot 10^{-9}$
	K_B im Mittel $3{\cdot}30 \cdot 10^{-9}$.										
Reihe 16 Temp. 40°	$f_{HCl} = 0{\cdot}1017$ $f_{Pyridin} = 0{\cdot}0988$ Normalelement: 1·018 Millivolt = 1·0424 Teile										
	Δv	0·1	0·1	0·2	0·2	0·2	0·2	0·2	0·2	0·2	0·2
	V	81·0	82·8	84·0	87·6	90·4	93·2	95·6	97·8	99·4	101·8
	$\Delta\varepsilon_{max}$	2·8	2·7	4·6	4·9	4·4	4·5	4·1	4·6	4·5	4·4
	$\Delta\varepsilon_{korr}$	2·56	2·56	4·39	4·64	4·34	4·34	4·03	4·22	3·94	4·05
	K_B	4·42	4·35	3·49	4·01	3·95	3·97	3·81	4·13	3·94	$4{\cdot}12 \cdot 10^{-9}$
	K_B im Mittel $4{\cdot}02 \cdot 10^{-9}$.										

Aus den Schwankungen der Einzelwerte in vorstehenden Messreihen wurden die mittleren Fehler der Mittelwerte berechnet. Ihre Grösse beträgt 0·9 bis 2·6%.

Die Temperaturabhängigkeit der Konstante K_B ist durch die Gleichung

$$p_B = -\log K_B = \frac{A}{T} - B \log T + C \tag{14}$$

gegeben. Unter Verwendung aller gemessenen K-Werte wurden die Konstanten

A zu $-260{\cdot}84$ B zu $+18{\cdot}063$ C zu $+54{\cdot}2717$

bestimmt. In folgender Tabelle sind die gemessenen und die entsprechenden, aus vorstehender Gleichung berechneten K-Werte zusammengestellt:

Temperatur	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°
K_B gemessen	0·465	0·633	0·877	1·18	1·60	2·04	2·66	3·30	$4{\cdot}02 \cdot 10^{-9}$
K_B berechnet	0·490	0·650	0·863	1·14	1·50	1·98	2·58	3·36	$4{\cdot}36 \cdot 10^{-9}$

Wie beim Chlorsilber aus der Temperaturabhängigkeit von c_0 die Lösungswärme, so wurde beim Pyridin auf analoge Weise seine elektrolytische Dissoziationswärme nach der Formel

$$D = RT^2 \frac{dK}{KdT}$$

(D = elektrolytische Dissoziationswärme) berechnet und unter Zugrundelegung der aus Formel (14) ermittelten K-Werte

bei 17·5° zu —9120 cal
„ 22·5° „ —9450 „
„ 27·5° „ —9420 „

gefunden. [In der Literatur ist, nach anderer Methode von Berthelot bestimmt, für D_{22° der Wert —8500 cal angegeben[1].]

Ausser den oben wiedergegebenen, sämtlich mit einer Wasserstoffelektrode ausgeführten Messreihen wurde eine weitere Reihe bei 20° mit einer Chinhydronelektrode aufgenommen, durch deren Verwendung sich die Apparatur bedeutend vereinfacht. Die Ergebnisse dieser Reihe sind im folgenden zusammengestellt. K_B wurde in hinreichender Übereinstimmung mit dem Wert aus Messreihe 12 zu $1{\cdot}71 \cdot 10^{-9}$ gefunden.

		Messung									
		a	b	c	d	e	f	g	h	i	k
Reihe 17 Temp. 20°	$f_{HCl} = 0{\cdot}0986$ $f_{Pyridin} = 0{\cdot}0987$ Normalelement: 1·018 Millivolt = 1·0486 Teile										
	Δv	0·1	0·1	0·1	0·1	0·2	0·2	0·2	0·2	0·1	0·2
	V	89·5	90·8	92·7	94·3	96·2	98·0	100·0	102·0	104·1	106·2
	$\Delta \varepsilon_{max}$	3·1	2·8	2·8	2·8	5·5	5·2	5·4	5·2	2·6	4·9
	$\Delta \varepsilon_{korr}$	2·96	2·65	2·71	2·73	5·60	5·15	5·30	5·10	2·39	4·85
	K_B	1·82	1·50	1·63	1·72	1·88	1·65	1·82	1·75	1·60	$1{\cdot}72 \cdot 10^{-9}$
	K_B im Mittel $1{\cdot}71 \cdot 10^{-9}$.										

[1]) Nach Landolt-Börnstein.

c) Chinolin, 20° (Messreihe 18).

Salzkonzentration am Endpunkt: $\sim {}^1/_{20}$ norm.

Volumen am Endpunkt: 83 bis 119 cm³.

Reagenszusätze: 0·2 cm³ $^1/_{10}$ norm. Lösung = $2 \cdot 10^{-4}$ Millimol · cm⁻³; eine Messung mit 0·4 cm³.

$\Delta \varepsilon_{max}$: 3·1 bis 3·5 Millivolt; eine Messung mit 6·9 Millivolt.

Da Chinolin in Wasser sehr schwer löslich ist, so dass eine $^1/_{10}$ norm. Chinolinlösung nicht hergestellt werden konnte, wurde eine geeignete Menge Chinolin in $^1/_{10}$ norm. HCl gelöst, die Lösung noch mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und nun mit $NaOH$ zurück- und so schwach übertitriert, dass keine Trübung auftrat, dann wieder mit HCl usw.

	Messung									
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k
	$f_{HCl} = 0{\cdot}0826$					$f_{NaOH} = 0{\cdot}0864$				
	Normalelement: 1·018 Millivolt = 1·0420 Teile									
Δv	0·4	0·2	0·2	0·2	0·2	0·2	0·2	0·2	0·2	0·2
V	83·2	88·3	91·7	95·7	99·1	102·9	107·1	111·5	115·1	118·9
$\Delta \varepsilon_{max}$	6·9	3·5	3·4	3·2	3·1	3·3	3·1	3·2	3·2	3·1
$\Delta \varepsilon_{korr}$	6·79	3·29	3·29	3·23	3·02	3·18	2·98	3·08	3·07	3·05
K_B	5·95	5·42	6·16	5·66	5·61	5·90	5·90	6·00	6·74	$6{\cdot}27 \cdot 10^{-10}$

K_B im Mittel $5{\cdot}96 \cdot 10^{-10}$. Der mittlere Fehler beträgt ± 2·0%.

d) Anilin, 20° (Messreihe 19).

Titration a — d:
- Salzkonzentration am Endpunkt: $\sim {}^1/_{20}$ norm.
- Volumen am Endpunkt: 82 bis 97 cm³.
- Reagenszusätze: 0·3 cm³ $^1/_{10}$ norm. Lösung = $3 \cdot 10^{-4}$ Millimol · cm⁻³.
- $\Delta \varepsilon_{max}$: 3·6 bis 4·7 Millivolt.

Titration e — k:
- Salzkonzentration am Endpunkt: $\sim {}^1/_{25}$ norm.
- Volumen am Endpunkt: 61 bis 78 cm³ [1]).
- Reagenszusätze: 0·2 cm³ $^1/_{10}$ norm. Lösung = $3 \cdot 10^{-4}$ Millimol · cm⁻³.
- $\Delta \varepsilon_{max}$: 3·6 bis 4·7 Millivolt.

---

[1]) Bei dieser Titrationsreihe wurden 20 cm³ H_2O vorgelegt, während bei a—d die $^1/_{10}$ norm. Lösungen unmittelbar gegeneinander titriert wurden.

	Messung									
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k
	$f_{HCl} = 0{\cdot}0903$ Normalelement: 1·018 Millivolt = 1·0348 Teile				$f_{\text{Anilin}} = 0{\cdot}0956$ Normalelement: 1·018 Millivolt = 1·0476 Teile					
Δv	0·3	0·3	0·3	0·3	0·2	0·2	0·2	0·2	0·2	0·2
V	82·6	87·1	92·2	96·7	61·1	64·5	68·5	72·1	75·5	78·3
$\Delta\varepsilon_{\text{max}}$	4·5	4·5	4·1	4·0	4·7	4·7	4·3	4·1	3·6	3·7
$\Delta\varepsilon_{\text{korr}}$	4·18	4·30	3·80	3·94	4·56	4·56	4·05	4·02	3·62	3·63
K_B	3·96	4·16	4·08	4·30	3·81	3·88	3·97	3·95	4·00	3·91 · 10^{-10}

K_B im Mittel $4{\cdot}00 \cdot 10^{-10}$.

Dieser Mittelwert ist mit einem mittleren Fehler von 1·1% behaftet.

e) Borsäure, 20° (Messreihe 20).

Salzkonzentration am Endpunkt: $\sim {}^1/_{20}$ norm.

Volumen am Endpunkt: 74 bis 92 cm³.

Reagenszusätze: 0·2 cm³ $^1/_{10}$ norm. Lösung $= 2{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ Millimol · cm^{-3}.

$\Delta\varepsilon_{\text{max}}$: 3·4 bis 4·7 Millivolt.

Für $f_{\text{Borsäure}}$ folgt aus der Einwaage der Wert 0·1080, aus den Titrationen 0·1116.

Wie S. 383—384 ausgeführt, fällt diese Unsicherheit der Gehaltsbestimmung aus dem Endresultat jedoch heraus, da sich kleinere Abweichungen vom wahren Wert beim Zusammenfassen der Ergebnisse je zweier „inverser" Titrationen kompensieren.

	Messung					
	a	b	c	d	e	f
	$f_{NaOH} = 0{\cdot}1308$			$f_{\text{Borsäure}} = 0{\cdot}1080$		
	Normalelement: 1·018 Millivolt = 1·0476 Teile					
Δv	0·2	0·2	0·2	0·2	0·2	0·2
V	74·1	77·5	80·9	84·7	87·4	92·3
$\Delta\varepsilon_{\text{max}}$	4·7	4·1	4·5	3·7	4·1	3·4
$\Delta\varepsilon_{\text{korr}}$	4·69	3·97	4·43	3·63	4·02	3·28
K_S	5·31	6·04	5·64	6·05	5·45	5·83 · 10^{-10}

K_S im Mittel $5{\cdot}71 \cdot 10^{-10}$. Der mittlere Fehler beträgt $\pm 2{\cdot}2\%$.

Das Auftreten eines zweiten Potentialsprungs liess sich selbst bei unserer hohen Messgenauigkeit nicht beobachten.

f) Phenol, 20° (Messreihe 21).

Salzkonzentration am Endpunkt: $\sim {}^1/_{20}$ norm.

Volumen am Endpunkt: 79 bis 156 cm³.

Reagenszusätze: 0·5 cm³ ¹/₁₀ norm. Lösung = 3 bis $6 \cdot 10^{-4}$ Millimol · cm⁻³.

$\Delta \varepsilon_{max}$: 2·1 bis 4·5 Millivolt.

	Messung									
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k
	$f_{NaOH} = 0{\cdot}1145$					$f_{Phenol} = 0{\cdot}0915$				
	Normalelement: 1·018 Millivolt = 1·0445 Teile									
Δv	0·5	0·5	0·5	0·5	0·5	0·5	0·5	0·5	0·5	0·5
V	78·8	85·3	93·3	101·3	109·8	119·3	129·8	137·3	147·3	155·3
$\Delta \varepsilon_{max}$	3·7	4·5	3·1	3·7	2·7	3·1	2·4	2·7	2·1	2·7
$\Delta \varepsilon_{korr}$	3·71	4·31	3·06	3·62	2·64	3·03	2·28	2·63	2·01	2·56
K_S	1·07	1·08	1·02	1·07	1·05	1·04	1·10	1·04	1·10	$1{\cdot}26 \cdot 10^{-10}$

K_S im Mittel $1{\cdot}08 \cdot 10^{-10}$. Mittlerer Fehler ± 2·0 %.

g) Essigsäure, 20° (Messreihe 22).

Gemessen gegen Phenol; K_{Phenol} zu $1{\cdot}08 \cdot 10^{-10}$ angenommen.

Salzkonzentration am Endpunkt: $\sim {}^1/_{30}$ norm.

Volumen am Endpunkt: 85 bis 91 cm³.

Reagenszusätze: 1 Tropfen (0·03 cm³) ¹/₁₀ norm. *NaOH*
$= 3 \cdot 10^{-5}$ Millimol · cm⁻³.
2 Tropfen (0·05 cm³) ¹/₂₀ norm. Essigsäure
$= 3 \cdot 10^{-5}$ Millimol · cm⁻³.

$\Delta \varepsilon_{max}$: 5·0 bis 6·9 Millivolt.

	Messung									
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k
	Säurelösung 0·0455 norm. an Essigsäure und Phenol. $f_{NaOH} = 0{\cdot}1145$									
	Normalelement: 1·018 Millivolt = 1·0500 Teile									
Δv	0·0536	287	536	287	536	287	536	287	536	287
V	84·9	85·5	86·1	86·9	87·6	88·2	88·9	89·6	90·3	91·0
$\Delta \varepsilon_{max}$	5·2	6·9	5·2	6·5	5·1	6·4	5·0	6·3	5·0	6·1
$\Delta \varepsilon_{korr}$	5·04	6·42	4·89	6·57	5·02	6·40	4·86	6·21	5·00	5·91
K_S	2·09	1·88	2·02	2·03	2·20	1·99	2·13	1·93	2·32	$1{\cdot}80 \cdot 10^{-5}$

K_S im Mittel $2{\cdot}04 \cdot 10^{-5}$. Mittlerer Fehler ± 2·4 %.

h) Kieselsäure, 20° (Messreihe 23).

Die gute Übereinstimmung aller nach unserem Verfahren gemessenen Werte mit den besten in der Literatur verzeichneten Angaben rechtfertigte auch die Bestimmung einer seither noch unbekannten Dissoziationskonstante, die der Kieselsäure, über die bis jetzt nur sehr unsichere Schätzungen[1]), aber keinerlei exakte Messungen vorliegen. Die (*Di*-) Kieselsäurelösung wurde nach der von WILLSTÄTTER angegebenen Vorschrift[2]) hergestellt. Bei Verwendung von $^1/_{10}$ norm. Lösung trat nur ein ganz flacher, aber trotzdem noch einwandfrei erkennbarer Potentialsprung auf.

Salzkonzentration am Endpunkt: $\sim$ $^1/_{16}$ norm.

Volumen am Endpunkt: 94 bis 169 cm^3.

Reagenszusätze: Säure 2 bis 3 cm^3 $^1/_{10}$ norm. Lösung = $2 \cdot 10^{-3}$ Millimol · cm^{-3}. Lauge 1 cm^3 $^{1\cdot 7}/_{10}$ norm. Lösung = 1·1 bis $1{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$ Millimol · cm^{-3}.

$\Delta\varepsilon_{max}$: 3·0 bis 5·0 Millivolt (und eine Messung mit 8·4 Millivolt).

	Messung				
	a	b	c	d	e
	$f_{NaOH} = 0{\cdot}1684$		$f_{\text{Kieselsäure}} = 0{\cdot}0950$; $f_{(HCl + \text{Kieselsäure})} = 0{\cdot}0961$		
	Normalelement: 1·018 Millivolt = 1·0346 Teile				
Δv	2	1	2	1	3
V	115	125·5	140	155·5	168·5
$\Delta\varepsilon_{max}$	5·0	4·2	4·2	3·0	4·8
$\Delta\varepsilon_{korr}$	4·87	3·77	3·97	2·86	4·58
K_S	2·50	2·32	2·46	2·05	$2{\cdot}11 \cdot 10^{-11}$
	K_S im Mittel $2{\cdot}29 \cdot 10^{-11}$.				

Eine Titration wurde bei Gegenwart der 35fachen Menge Mannit (auf SiO_2 bezogen) ausgeführt. Ergebnis: $\mathbf{K_S = 3{\cdot}8 \cdot 10^{-11}}$ [3]). Dies deutet darauf hin, dass trotz sonstiger Analogien zwischen *B* und *Si* keine den Mannitborsäuren entsprechende beträchtlich stärkere „Mannitkieselsäure" existiert.

5. Bestimmung weiterer Konstanten durch elektrometrische Titration.

Am Beispiel des Chlorsilbers und des Pyridins wurde bereits gezeigt, dass die durch Titration bestimmten Werte für die Löslichkeit bzw. die Dissoziationskonstante bei verschiedener Temperatur

[1]) HÄGG, Z. anorgan. Chem. **155**, 32. 1926. [2]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 2280. 1928. [3]) Der Wert ist als vorläufiges Ergebnis zu betrachten.

genügend genau sind, um aus ihnen in bekannter Weise die Lösungs- bzw. die elektrolytische Dissoziationswärme zu berechnen.

Es ist ferner ersichtlich, dass man durch Messung bei verschiedenen Gesamtionenkonzentrationen und Extrapolation auf die Konzentration 0 den Wert für K_S bzw. K_B aus den Werten $\frac{K_S \cdot f_{oh}}{f_{si}}$ bzw. $\frac{K_B \cdot f_h}{f_{bi}}$ mit guter Annäherung ermitteln kann. Nach dem sonst üblichen Verfahren, die Wasserstoffionenaktivitäten eines äquimolaren Gemisches von Salz und freier Säure bzw. Base zu messen, wird

$$\frac{K_S}{f_{si}} \text{ bzw. } \frac{K_B}{f_{oh}}$$

bestimmt. Geht man mit den nach unserem Verfahren gemessenen Werten der Konstante in die Formel ein, so müssen sich brauchbare Werte für die Aktivitätskoeffizienten erhalten lassen.

Bei Fällungstitrationen, bei denen $c_0 = \sqrt{\frac{K}{f_{A'} \cdot f_{B'}}}$ gemessen wird, kann der Einfluss der Art und der Konzentration verschiedener Neutralsalzzusätze auf das Produkt $f_{A'} \cdot f_{B'}$ festgestellt werden.

Zum Schluss sei auf die Möglichkeit hingewiesen, vielleicht auch das Ionenprodukt K_w genauer als bisher möglich zu ermitteln. Diese Bestimmung könnte sich so durchführen lassen, dass man zwei verschieden starke Säuren oder Basen einzeln, d. h. gegen Wasser, und im Gemisch, d. h. gegeneinander misst.

Ausführung und Nachprüfung der hier nur angedeuteten Möglichkeiten sollen Gegenstand künftiger Untersuchungen sein.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir verbindlichst für die Förderung dieser Untersuchungen.

Frankfurt a. M., Chemisches Institut der Universität.

Über das Vorkommen des Germaniums im Meteoriten von Cranbourne.

Von

V. M. Goldschmidt.

(Eingegangen am 23. 1. 30.)

Für Untersuchungen über die geochemischen Verteilungsgesetze der Elemente erschien es erwünscht, die Troilitphase von Meteoriten einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, um sie auf die Gegenwart solcher Elemente zu prüfen, die in den Gesteinen der Erdoberfläche nur in relativ geringen Mengen auftreten, die aber wegen ihres chalkophilen Charakters in kosmischen Sulfidphasen erwartet werden müssen.

Es gibt zwei Beziehungen zwischen Kernladungszahl und Häufigkeit, die für eine sehr grosse Anzahl von Elementen gelten.

Erstens ist für die meisten Elemente erwiesen, dass ein Element mit geradzahliger Ordnungszahl in grösserer Menge existiert, als dessen ungeradzahlige Nachbarn (Regel von Oddo und Harkins), wie es z. B. für die Lanthanidenelemente[1]) als gültig gezeigt worden ist.

Zweitens besteht sowohl für Elemente gerader Ordnungszahl wie für solche ungerader Ordnungszahl eine in sehr vielen Fällen als gültig erweisbare Regel, dass die Häufigkeit mit zunehmender Ordnungszahl abnimmt, und dass sie etwa der siebenten Potenz der Ordnungszahl umgekehrt proportional ist[2]).

Nach diesen Regeln sollte das Germanium mit der Ordnungszahl 32 ein relativ häufiges Element sein. Es sollte nicht viel seltener sein als das Zink.

Nun gilt das Germanium als ein sehr seltenes Element[3]). Es ist

---

[1]) V. M. Goldschmidt und L. Thomassen, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente III (Norske Vid. Akad. Oslo, math.-nat. Kl. **1924**, Nr. 5). I. und W. Noddack, Das Rhenium (Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **6**, 363. 1927).

[2]) V. M. Goldschmidt, Probleme und Methoden der Geochemie (Gerlands Beitr. z. Geophysik **15**, 38. 1926). Siehe auch betreffend beide Regeln: H. N. Russel, On the Composition of the Sun's Atmosphere (Astrophys. Journ. **70**, 11. 1929).

[3]) Vgl. z. B. die neueste Zusammenstellung geochemischer Daten von P. Niggli (Fennia **50**, Nr. 6. 1928), worin überhaupt zahlreiche Elemente, die durch ihre speziellen chemischen Eigenschaften in Silicatgesteinen nur schwach vertreten sind, für den gesamten Erdball in viel zu geringer Konzentration angeführt werden.

allerdings auch in den Gesteinen der äusseren Lithosphäre bei weitem nicht so selten wie bisher meist vermutet; das Germanium ist in bedeutendem Masse in Mineralien des Siliciums getarnt [camoufliert[1])]; die Hauptmenge des Germaniums in unserem Planeten dürfte aber in frühzeitig ausgeschiedenen Sulfidmassen angereichert sein, wegen des ausgesprochen chalkophilen Charakters dieses Elements. Falls dies der Fall ist, müsste man erwarten, dass Germanium sich in der Sulfidphase von Meteoriten nachweisen lässt.

Dem gütigen Entgegenkommen des British Museum verdanke ich reichliches Material des Meteoriten von Cranbourne in Australien, und zwar der rostigen Partien, welche grossenteils aus Troilit (FeS) und dessen Oxydationsprodukten bestehen. Ich benutze die Gelegenheit Herrn Dr. L. J. Spencer für die freundliche Zusendung des interessanten Materials meinen besten Dank auszusprechen.

Die chemische und röntgenspektrographische Untersuchung dieses Materials ergab, dass es erhebliche Mengen von Germanium enthält, und zwar von der Grössenordnung 0·1%. Das Germanium wurde nachgewiesen durch die chemischen Eigenschaften seines Sulfids und durch dessen Röntgenspektrum[2]) (Linien α_1, α_2, β_1, β_2 der K-Serie).

Schon in dem rohen Material kann das Germanium röntgenspektrographisch nachgewiesen werden. Ausser Germanium finden sich eine Reihe anderer chalkophiler Elemente, wie Kupfer, Zink, Gallium, weiterhin auffallend viel Arsen, Blei, Zinn, Molybdän, Ruthenium, ferner Platin, Iridium, Palladium, Rhodium, Silber, Osmium und Gold.

Die Untersuchungen über diesen Meteoriten wurden von mir im Mineralogischen Institut der Universität Oslo im Frühjahr 1929 begonnen und werden im Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Göttingen fortgesetzt.

---

[1]) Es war zu erwarten, dass Germanium in Siliciummineralien getarnt ist (vgl. Naturw. **14**, 295. 1926); es ist dies durch die Befunde von J. Papish (Economic Geology **24**, 470. 1929) bestätigt worden.

[2]) Die Röntgenspektrogramme für diese Untersuchung sind von Herrn K. Stenvik, technischem Assistenten des Instituts aufgenommen worden, mit der im Osloer und jetzt auch im Göttinger Institut angewandten Apparatur (Bragg-Spektrograph mit 172 mm Radius, Steinsalzkristall, Ionenröhre aus Metall).

Göttingen, den 21. Januar 1930.

Berichtigungen zur Arbeit „Studien über Brombernsteinsäure".

Von

Arne Ölander.

(Z. physikal. Chem. (A) **144**, 49—133. 1929.)

(Eingegangen am 22. 1. 30.)

Die Berechnung der Gleichungen (5) und (6) S. 66 kann einfacher ausgeführt werden. Es gilt nämlich $k_1 = h_1 - 3h_2$ und $k_1 k_2 = h_1 h_2$.

S. 71, Zeile 6 statt 0·013 muss es heissen 0·021. Hierdurch wird pK_1 der Brombernsteinsäure auf 2·693 erhöht. In der Zusammenfassung ist dieser Wert der Versuchsgenauigkeit gemäss abgerundet und hier ändert sich nichts.

S. 86 und S. 132, letzte Textzeilen, statt $pk_2 = 14{\cdot}3$ muss es heissen 14·1.

S. 96, Versuche 49 und 50, statt H_2Brsu muss es heissen Na_2Brsu.

S. 106, Fussnote, statt 563 muss es heissen 638.

S. 116. Versuch 59 ist mit Brombernsteinsäure (nicht deren Salz) ausgeführt. Dies geht zwar aus der 4. Kolumne hervor, muss aber der Deutlichkeit wegen besonders hervorgehoben werden.

S. 119, unten, statt $\frac{kTt}{6\eta r}$ muss es heissen $\frac{8}{3\pi^2} \cdot \frac{kTt}{\eta r}$. Durch diesen Rechenfehler ist in den folgenden Auseinandersetzungen der numerische Faktor fehlerhaft geworden.

Die meisten von diesen Verbesserungen verdanke ich Herrn Privatdozenten Erik Rudberg und Herrn Prof. Bror Holmberg.

Bücherschau.

Materiewellen und Quantenmechanik, von A. E. Haas. Dritte Auflage. VIII und 202 Seiten mit 6 Figuren im Text und einer Tafel. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1930. Preis brosch. M. 7.—, geb. M. 8.—.

Der Umstand, dass das vorliegende Büchlein bereits in so kurzer Zeit seine dritte Auflage erlebt, beweist, dass es den Wünschen eines sehr grossen Leserkreises sehr weit entgegenkommt. Gegenüber der zweiten Auflage sind einige Kapitel neu hinzugekommen. So werden in der vorliegenden Auflage die viel beachteten Experimente über die Trennung der beiden Wasserstoffkomponenten, Ortho- und Para-Wasserstoff, welche eine eindrucksvolle Bestätigung der von der Quantenmechanik vorhergesagten Erscheinungen bilden, ausführlich besprochen. Ferner ist ein Kapitel hinzugefügt worden, welches die gleichzeitig von Gamow und Gurney-Condon aufgestellte Theorie des radioaktiven Zerfalls behandelt. Das Kapitel über die Diracsche Theorie des Elektrons wurde in der neuen Auflage etwas erweitert, schliesslich wurden noch einige neue Untersuchungen über die Beugung von Elektronen an Kristallen berücksichtigt. *G. Beck.*

Chemische Valenz- und Bindungslehre, von Fritz Ephraim, o. Prof. an der Universität Bern. Bd. VI des Handbuchs der allgemeinen Chemie von Ostwald-Drucker-Walden. VIII + 366 Seiten mit 108 Abbildungen. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1928. Preis brosch. M. 31.—, geb. M. 33.—.

Wie der Verfasser selbst bemerkt, kann man eine Valenzlehre von recht verschiedenen Standpunkten schreiben. Zwischen den Extremen des präparativen Chemikers und des theoretischen Physikers sucht er eine vermittelnde Stellung einzunehmen, um so jedem etwas zu bieten. Ephraim, selbst Chemiker, tendiert naturgemäss hierbei zu einer mehr chemischen Darstellung, was Referent aber keinesfalls als einen Nachteil empfindet. Gewiss hat die theoretische Physik, ausgehend von der Atomerforschung, dem Verständnis der Valenz und ihrer mannigfaltigen Äusserungen erst die Tür geöffnet, aber bis auf die quantitativen Ansätze zur Behandlung heteropolarer Verbindungen ist man nicht viel weiter gekommen, und die Theorie der unpolaren Moleküle befindet sich trotz der wellenmechanischen Betrachtungen, z. B. von London u. a., noch durchweg im Stadium qualitativer Aussagen. Verfasser hat angesichts des Umstands, dass die jetzige Valenzlehre wegen ihres unfertigen Zustands sehr bald veraltet sein wird, sich bemüht, möglichst die historische Entwicklung der lebensfähigen Valenzvorstellungen auch zu berücksichtigen, um so dem Buch einen bleibenden Wert zu verleihen und gleichzeitig darzutun, wie so oft schon lange zuvor Gedanken, die ganz in den heutigen Anschauungskreis hineinpassen, geäussert worden sind. Vielleicht mag dabei dem einen oder anderen das Eingehen auf überlebte bzw. anfechtbare Theorien zu weitgehend erscheinen.

Besondere Kapitel sind natürlich den verschiedenen Valenzarten — Elektrovalenz (Kossel), Kovalenz (Lewis, Langmuir) und Molekülvalenz gewidmet. Sehr beachtlich erscheint bezüglich der Kräfte, die bei der Bildung von Verbindungen höherer Ordnung wirksam sind, die Feldtheorie des Verfassers, wenn auch Referent der Ansicht ist, dass daneben zweifellos andere Momente sehr mitbestimmend sind,

wie z. B. in einer Reihe von Fällen die Tendenz zur Erreichung stabiler Edelgaskonfigurationen. Auch die Art der Elektronengruppen, deren Existenz für den Wertigkeitswechsel massgebend ist, dürfte sicherlich häufig nicht ohne Einfluss sein.

Alles in allem kann man Ephraim nur dankbar sein, dass er die nicht leichte Arbeit übernommen hat, aus der Flut der Valenzbetrachtungen und -theorien dasjenige herauszuschälen, was im Rahmen eines Handbuchs erwähnenswert erscheint und somit dem grossen Kreis der Interessenten, denen nicht die vielfach sehr entlegene Literatur zur Verfügung steht, in anschaulich lesbarer Form leicht zugänglich gemacht wird. Besondere Anerkennung gebührt auch dem Verlag für die gute Ausstattung des Buches. *Fr. Hein.*

Die Pyramide der Wissenschaften, eine Einführung in wissenschaftliches Denken und Arbeiten, von Wilhelm Ostwald. J. G. Cottasche Buchhandlung Nachfolger. Stuttgart und Berlin.

In einem Bändchen von 148 Seiten, dem dritten — soweit der Berichterstatter sehen kann — einer Sammlung „Wege der Technik", gibt der Verfasser zunächst einen geschichtlichen Überblick über die Versuche, die gesamten jeweils gepflegten Wissenschaften unter einheitlichen Gesichtspunkten zusammenzufassen und zu ordnen, wobei insbesondere die Bemühungen von Bacon von Verulam, von den Verfassern der grossen Enzyklopädie der Wissenschaften (d'Alembert, Diderot), von Auguste Comte, von Herbert Spencer und von Melvil Dewey geschildert werden, um dann das System zu entwickeln, dem er den Namen Pyramide der Wissenschaften gegeben hat: Ihr unterstes breitestes Stockwerk bildet die Wissenschaft, deren alle anderen als Grundlage bedürfen, die Ordnungswissenschaft oder Mathetik. Im zweiten Stockwerk folgen die energetischen Wissenschaften: Mechanik, Physik und Chemie, dann die biologischen Physiologie und Psychologie, und endlich die Soziologie oder Kulturwissenschaft. Das ganze ist dargestellt als Gespräch zwischen dem „Schreiber" und dem „Leser", wobei der erstere vielfach Anschauungen entwickelt, die den landläufigen widersprechen und der Leser meist diese zunächst vertritt, um sich dann bekehren zu lassen. Hier kann ihm der wirkliche Leser oft nicht folgen, manchmal, weil es einfach zu schnell geht — 148 Seiten sind nicht viel — manchmal, weil er auch bei gründlichem Durchdenken anderer Meinung bleibt. Aber das hindert nicht, dass er mit grossem Interesse und viel Vergnügen den Darlegungen folgt und feststellen kann, dass auch der sechsundsiebzigjährige Wilhelm Ostwald nicht minder geistvoll und nicht minder kampflustig schreibt, als es der sechsundzwanzigjährige tat. *Bodenstein.*

Vektoranalysis, von Dr. Siegfried Valentiner, Prof. für Physik an der Bergakademie Clausthal. Vierte, wenig veränderte Auflage. 136 Seiten mit 13 Figuren. Sammlung Göschen, Bd. 354. Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1929. Preis in Leinen geb. M. 1.50.

Eine Besprechung der dritten Auflage dieses Bändchens findet sich in Band 107 dieser Zeitschrift. Die einzige wesentliche Änderung der neuen Auflage ist eine Zusammenfassung einiger wichtiger Formeln am Ende, die vom Leserkreis besonders begrüsst werden wird. *v. Simson.*
